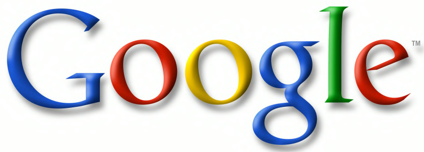



3 6105 000 721 840
Stanford University Libraries



Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgegeben von

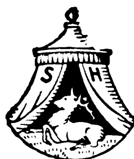
Prof. Dr. P. Debye, in Zürich
Prof. Dr. F. Harms in Würzburg

und

Prof. Dr. R. Seeliger in Greifswald

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG
1925

Mit zwei Tafeln



Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1925

Autoren- und Sachregister.

Abkürzungen: (B.) = Besprechung, (T.) = Tagesereignisse, (N.) = Naturforschertag 1924, (Ph.) = Physikertag Danzig, (Z. B.) = Zusammenfassende Berichte.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

S.

T.

Namensverzeichnis der „Personalien“.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 1. | 1. Januar 1925. | 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 3 am 10. Januar 1925.

INHALT:

Georg Hirzel.

Bei Eintritt der Physikalischen Zeitschrift in ihren 26. Jahrgang ist es Pflicht, des Mannes zu gedenken, der in tieferem Sinne ihr Schöpfer genannt werden muß, als es sonst bei einer wissenschaftlichen Zeitschrift von seiten des Verlegers der Fall zu sein pflegt. Durch seinen ohne vorausgegangene Krankheit, in der Kraft der Jahre erfolgten Tod durfte Georg Hirzel diesen Tag nicht mehr erleben.

Während Fachblätter meist auf Anregung von Forschern entstehen mögen, die sich einen Verleger suchen, hatte im Sommer 1899 umgekehrt der Buchhändler Hirzel das Gebot der Stunde für die Physik erkannt. Am 2. Juni schreibt er: „Göttingen ist fleißig und modern, so soll auch, wenn ich hoffentlich Stimmung finde, dort das Kind geboren werden. Also: Eine Deutsche physikalische Wochenschrift, herausgegeben von einem geschickten physikalischen Redakteur, der das Gröbste besorgt und keinen besonderen Namen zu haben braucht, von einem Physiker von Namen und von einem Elektrotechniker (Dozent, kein Ingenieur). Die Zeitschrift soll mehr den Charakter einer Zeitung tragen." Am 1. Oktober schon erschien die erste Nummer, sie erschien, sozusagen, als Göttinger Unternehmen, denn sie hatte den billigenden Stempel der im Jahre 1889 gegründeten Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik erfahren, in der Klein und Nernst die wissenschaftlich führenden Geister waren. Obwohl das Vorhaben Hirzels von vornherein einen Wettbewerb mit den Annalen der Physik in jeder Richtung grundsätzlich ausschloß, so gedachte man auch in dem fortschrittlichen Göttingen der Worte, die Helmholtz bei der Huldigung zum 50. Bande von Wiedemanns Annalen über den Wert der Einheitlichkeit des deutschen physikalischen Schrifttums ausgesprochen hatte; man erinnerte sich des Geschickes von Exners Repertorium. Der erstaunlich weit in Ausführung von Einzelheiten gehende Plan des physikalischen Nichtfachmannes wurde in verschiedentlichen Sit-

zungen durchberaten. An diesen Sitzungen nahm in damaliger Göttinger Weise die Mehrzahl der naturwissenschaftlichen Universitätslehrer teil. Hirzels Gründe siegten auf der ganzen Linie, seine Einzelvorschläge erfuhren nur unbedeutende Veränderungen. Das Endergebnis der Verhandlungen arbeitete Riecke zu seinem „Vorwort“ für das erste Heft zusammen. Riecke und Simon unternahmen die Herausgabe. Über letzteren schreibt Hirzel: „Simon ist ein Redakteur, wie ihn sich ein Verleger nur wünschen kann. Und so, wo auf allen Seiten guter Wille, gute Hoffnung und Mut reichlich vorhanden ist, wird die Zeitschrift durchdringen und immer lebensfähiger werden.“

Bis zum Tode blieb die Physikalische Zeitschrift dem Verleger persönlichste Angelegenheit. Er hielt stets enge Fühlung mit den jeweiligen Schriftleitern, und war unermüdlich in Anpassungsvorschlägen an den Wandel der Zeiten und an neue Bedürfnisse.

Bemerkenswert ist vielleicht noch, daß der erfolgreichen Gründung einer physikalischen Zeitschrift ein gescheiterter Versuch vorausgegangen war, den ein Jahrhundert hinabreichenden klassischen Annalenbau in der gerade entgegengesetzten Richtung zu ergänzen wie durch die Wochenschrift, nämlich durch ein Jahrbuch. Ein Brief im Januar 1897 enthält die Verzichterklärung: „Das unglückselige Jahrbuch der Physik habe ich aufgegeben. Ich sehe nicht ein, warum ich immer wieder einen Plan in Angriff nehmen soll, zu dem niemand recht Lust hat.“ „Jeder sagt, es sei ein großes Bedürfnis, aber machen wills keiner.“ Dürfte das Starksche Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik als eine späte teilweise Erfüllung alter Hirzelscher Wünsche gelten, so würde die neuerliche Vereinigung von Jahrbuch und Zeitschrift in einem besonderen Lichte erscheinen.

Georg Hirzel ist am 11. August 1867 zu Leipzig als einziges Kind seiner Eltern geboren, und starb am 15. Mai 1924, auf der Durchreise, in München, an einem Gehirnschlag. Er entstammte einem angesehenen Züricher Bürgergeschlecht, das seine Ahnen lückenlos bis 1424 zurück verfolgen kann und Vertreter hoher und höchster Ämter in Krieg, Frieden und auf der Kanzel aufweist. Der sogenannte Bürgermeisterring wird noch gegenwärtig in Hirzels Familie als Gedenkstück bewahrt. Er geht auf den großen Züricher Bürgermeister aus der Saffranzunft Salomon Hirzel (1580—1652) zurück, der seine Vaterstadt mit Kraft und Glück durch die Gefahren des dreißigjährigen Krieges zu führen wußte. Georg Hirzels Großvater, der spätere Stifter der Goethegemeinde, ihr zeitlebens anerkanntes Haupt, Freund Gustav Freytags, war als junger Mann von Zürich nach Leipzig übergesiedelt, hatte hier zunächst mit seinem Schwager Karl Reimer die Weidmannsche Buchhandlung gemeinsam geführt und 1853 einen selbständigen Verlag unter eigenem Namen abgezweigt.

Der verstorbene Freiburger Geschichtsforscher Alfred Dove erzählt folgendes Kindergeschichtchen von dem vierjährigen Georg Hirzel: Der Großvater fragt ihn „Was willst du werden?“ Ohne sich einen Augenblick zu besinnen, rief der Knabe ein herzhaftes „Papa“! „Eine rein menschliche Auffassung der Lebenszwecke“, bemerkte der Großvater mit seinem schalkhaftesten Gesicht. „Hm“ schmunzelte Patenonkel Freytag: „ein weiser Zwerg; gebt mir acht auf das Kerlchen! Er faßt die Fortdauer der Firma ins Auge.“ Die Verkündigung ist ungeahnt und ungewollt früh eingetroffen. Langjähriges, schweres Rückenmarksleiden des Vaters Heinrich Hirzel zwangen den Sohn die Ausbildung in der Leipziger Nikolaischule schon in Obersekunda abzubrechen, um bei Haessel, dem Verleger Conrad Ferdinand Meyers, in Leipzig und bei Frommann in Jena den Buchhandel zu erlernen. Auf Auslandsaufenthalt oder Wander- und Studentenjahre mußte verzichtet werden. Ja Georg brachte selbst das Opfer, seiner militärischen Dienstpflicht 1890/91 auch in Leipzig zu genügen, um dem kranken Vater persönlich nahe sein und sich im Geschäft betätigen zu können. Auf die Schulzeit hatte außerdem frühzeitige mit jungem Tode endigende Lungenkrankheit der Mutter ihren Schatten geworfen gehabt. Wenige Wochen vor dem eigenen Ende hat Hirzel unvollendete Aufzeichnungen über seine Jugendentwicklung begonnen. Ihnen sind folgende

Sätze entnommen: „Meine frühe Jugend war einsam. Doch habe ich diese Einsamkeit erst in späteren Jahren empfunden.“ — „Hätte ich nicht ein glückliches Temperament mit auf den Weg bekommen, etwas vom leichten Blut von Georg Andreas Reimer (dem Vater seiner Großmutter Hirzel) und ein ‚Schöpli‘ Humor aus der Schweiz vom Großvater Hirzel, nicht zuletzt auch ein gutes Teil vom leidenschaftlichen ins Leben-drängen-wollen meiner Mutter (Tochter des Leipziger Stadtrates Rosenstock) wäre ich zwischen grauen Mauern aufgewachsen, in die wenig Sonne hineinschien. So aber konnte ich mir meine Sonnenstrahlen selbst einfangen.“ — „Der Schabernack, der mir durch mein ganzes Leben treu blieb, saß mir schon damals im Nacken.“ — „Das Tägliche, wie man es auch durchlebt hat, bleibt alltäglich, wenn es auch auf Jeden anders gewirkt hat, und Jeder wieder anders an jene entlegene Zeit zurückdenkt. Ein Gefühl aber teile ich wohl mit Vielen, die ihre Erinnerung an die Gymnasialzeit befragen, daß es eine zwecklose Erschwerung der Lernfreude in diesen Bildungsjahren für den einzelnen ist, Schüler mit ganz verschiedenartigen Anlagen in ein und denselben Käfig zu sperren. Zumal in den höheren Klassen kommen die einen zu kurz in der Wunscherfüllung ihrer Begabung, und die anderen werden gezwungen Dinge zu lernen, die sie nicht lernen können.“ Hirzel galt übrigens als bester Ovidübersetzer der Klasse und übertrug Lieder der ars amandi zu seinem Vergnügen in deutsche Verse. Sein schwacher Punkt war die Mathematik. — „Der Weg vom Lehrerpult zu mir war weit. Trotzdem stürzte Prof. —, mein Klassenlehrer in der Sekunda, einmal wütend auf mich zu und schrie mich an: Sie sind ja ein ganz fauler und durchtriebener Junge (meine Mitschüler sahen Fürchterliches kommen) und ein Taugenichts erster Güte, aber — aber, sagte er zögernd, als er dicht vor mir stand, ich kann Ihnen nichts tun! Da dachte ich damals, daß ich doch ein ganz famoser Kerl sein müsse. Nur der trockene Hans His meinte gutmütig: Du kannst, wenn Not am Mann ist, so infam zerknirscht und freundlich zugleich aussehen. Ein einziges Mal, das muß ich doch erwähnen, habe ich in einer Osterzensur im Betragen eine 1 bekommen. Sonst bewegten sie sich zwischen 2a und 2, was auch viel besser zu mir paßte. Dafür hatte ich in Religion immer 1. Und bin doch kein frommer Mensch geworden. Aber die Legenden und Sprüche der Bibel füllten meine Phantasie, und noch heute sehe ich in den Psalmen das gewaltigste Dichtwerk der Menschheit.“ — „Viel Ironie und trockener Humor. Billiger Witz, der ja nur Kurzschluß des Humors ist, blieb ihm fern. Die geistige Leitung in ihm war von der Natur zu solid angelegt, als daß Sicherungen durchbrennen konnten. Diese Eigenschaften zogen Viele zu ihm hin“ sind Worte, mit denen Georg Hirzel seinen Großvater kennzeichnet. Sie gelten aber in hohem Maße auch von ihm selbst.

Zwei Jahre vor seinem 1894 erfolgenden Tode nahm der Vater den Sohn, der sich inzwischen mit der Tochter des Reichsgerichtsrats Otto Mittelstädt verheiratet hatte, als Teilhaber in das Geschäft auf. Freytag schrieb bei dieser Gelegenheit: „Es kommt für den Buchhandel eine schwere Zeit. Das Alte in Wissenschaft und Poesie, das durch bekannte Namen vertreten ist, will nicht mehr genügen und das Neue, welches emporhupft, ist noch schwächlich, freilich nicht in den Naturwissenschaften. Große buchhändlerische Erfolge schafft mehr launischer Zufall oder vergänglichstes Zeitgemäße, als innerer Wert, und solche Erfolge sind für den Buchhändler fast unberechenbar“. Der junge Hirzel, gerade mit Dichtern beschäftigt, die für Brahn's „Freie Bühne“ schrieben, und zu denen auch Gerhart Hauptmann gehörte, hat vielleicht über die schöngeistigen Bestrebungen von damals anders als der alte Freytag gedacht. Die Bedeutung des naturwissenschaftlichen Schrifttums aber beurteilte er wie Freytag. Überdies hatte er als Junge viel gebastelt, in Jena, angeregt durch medizinische Freunde, und durch verwandtschaftliche Beziehungen zu Häckel, viel Naturwissenschaftliches gelesen. Die technischen und physikalischen Errungenschaften der neunziger Jahre begeisterten ihn derartig, daß er die Gäste in seinem jungen Haushalt durch Neuigkeiten wie Röntgenbilder, Nernstlampen oder Radiumversuche

zu überraschen wußte, ehe diese Dinge in den Handel kamen. All dies mag bei dem Plane mitgesprochen haben, sich auch im Geschäft mit Feuereifer auf exakte Wissenschaften, Medizin und Technik zu werfen.

Dem überkommenen Verlag hatten Werke wie das Wörterbuch der Gebrüder Grimm, Mommsens Römische Altertümer, Friedländers Sittengeschichte Roms, die Schriften Freytags und Treitschkes das Gepräge gegeben. In dreißig Jahren unermüdlicher frischer Arbeit ist es Georg Hirzel gelungen diesen Glanzstücken Ebenbürtiges von naturwissenschaftlicher Seite gegenüber zu stellen. Die medizinische Fakultät der Universität Leipzig hat das für ihr Gebiet durch Verleihung des Ehrendoktors an Georg Hirzel anerkannt. Hirzels Verdienste um die gewerblichen Wissenschaften sind von der Karlsruher Technischen Hochschule durch Ernennung zum Dr. Ing. h. c. gewürdigt worden. Für uns Physiker werden Manchem von S. Hirzels Verlag noch wertvoller vielleicht als die Physikalische Zeitschrift erscheinen: Kaysers Handbuch der Spektroskopie und Abegg-Auerbachs Handbuch der anorganischen Chemie. Die trotz des „Westentaschenformates" überraschend „guten" Bestellungen beim ersten Band des Kayser hatten den Verlegerneuling belehrt, daß er hier mit der Physik auf dem rechten Wege sei. Dabei blieben Sprach- und Geschichtsforscher mit Hirzel zufrieden. Eine Rede, die der Ägyptolog Steindorff als damaliger Rektor der Leipziger Universität vor einer Gruppe von Kantatefestteilnehmern über Buchhandel und Wissenschaft gehalten hat, klang, nach Bericht des Börsenblattes für den Deutschen Buchhandel, unwillkürlich in Erinnerungsworte auf Georg Hirzel aus. Steindorff habe ihn geschildert als das Muster eines Verlegers, als das Muster eines Freundes der Wissenschaft, als das Muster eines menschlich fühlenden Menschen. Für Georg Hirzels scheuklappenfreie Weite des Blicks auch auf staatlichem Gebiete mag darauf hingewiesen werden, daß er zu gleicher Zeit Hindenburgs Erinnerungen und das Buch, Die Sozialdemokratie, ihr Ende und ihr Glück des Sozialdemokraten Lensch drucken ließ.

Offenbar verdankte Hirzel seine großen buchhändlerischen Erfolge der Fülle glücklicher Ideen, die aus seiner Sachkenntnis entsprangen, er verdankte sie dem Zauber seiner Persönlichkeit, dem auch ein spröder Autor auf die Dauer nicht widerstehen konnte, er verdankte sie seiner Klarheit über die Grenzen des eigenen Könnens, die ihn den erprobten Mitarbeitern des Vaters, Raimund Bredow und Otto Carlsohn auf ihren Gebieten voll verantwortliche Selbständigkeit einräumen und die ihn später Max Pagel gewinnen ließ.

Letzterem Manne muß ich über eine besondere Seite im Leben meines Vetters das Wort erteilen, da er für diese Seite der Bestunterrichtete ist. Bei Niedersetzung der Asche sagte Max Pagel unter anderem: „Wer wie ich 20 Jahre ihn in die Dolomiten begleiten durfte, weiß, was sein Tod auch hier für eine empfindliche Lücke gerissen hat. In unsäglicher Wehmut habe ich jetzt die trauernden Nachrufe unserer gemeinschaftlichen Freunde in Südtirol gelesen! Ein begeisterter Anhänger des deutschen Landes, ein kühner Bergsteiger, der alpine Berater von Jung und Alt, Freund von Hoch und Niedrig und der Wohltäter von so manchem, bei dem auch in dem vom Feinde bedrängten Lande die Not an die Tür klopfte, der Schöpfer des Christomanos-Denkmals auf dem Rosengarten, der Erbauer seines Hirzel-Weges: das war für seine Freunde und seine Familie, Gattin und Kinder, die ohne Ausnahme als hervorragende Bergsteiger in der Liebe zu den Bergen von ihm erzogen und aufgewachsen sind, das war unser Georg Hirzel." Als Gegengabe hat Bozen ihn übrigens noch im letzten Jahre mit einem reizenden Schwiegertöchterchen erfreut.

Endlich hat sich Georg Hirzel auch nicht unbedeutende Verdienste um die Kunst erworben. In welchem Geiste er sammelte, das beleuchtet Gustav Kirstein durch Erzählung eines persönlichen Erlebnisses: „Wir waren beide eifrige Klinger-Sammler, und ich hatte in jahrelangem Bemühen für Klingers Opus „Eine Liebe" eine fast vollständige Sammlung von Entwürfen, Zuständen und Probedrucken zusammengebracht, die in wohl kaum wiederzuvereinigender Weise

die ganze Entstehung dieses Werkes vorbeiziehen läßt. Da sah ich eines Tages in Hirzels Sammlung zu dem Blatt „Der Kuß" aus dem Zyklus „Eine Liebe" eine ganz außerordentlich schöne und außerordentlich wichtige Zeichnung, die ich zur endgültigen Vervollständigung meiner Serie unbedingt haben wollte. Ich machte Hirzel alle möglichen guten Worte und alle möglichen guten Kaufanträge. Er lehnte strikte ab. Auch wiederholte Gebote scheiterten. Als das Jahr zu Ende ging und Weihnachten herankam, erschien am Heiligen Abend ein Bote, der mir die Zeichnung mit folgender ebenso geistreicher wie anmutiger Widmung von Hirzels Hand übergab: „Eine Liebe" soll alles umfassen, und „ein Kuß" nie käuflich sein." Georg Hirzel war seit langen Jahren mit Max Klinger eng befreundet. Er ermöglichte die Erfüllung eines Lebenswunsches Klingers, indem er mit ihm den Verein „Villa Romana" zur Tat werden ließ. Der Verein erwarb und unterhielt vor den Toren von Florenz einen Landsitz, bestimmt zum Studienaufenthalte für deutsche Künstler. Aus den von Wolfgang Singer herausgegebenen Briefen M. Klingers ersieht man, daß ihm Hirzel nicht nur in Künstlerbundangelegenheiten, sondern in jeder Hinsicht im Laufe der Zeit bis zuletzt immer mehr sein durfte. Wie man dies Glück einschätzen will, das hängt davon ab, wie hoch man Klinger und seine Schöpfungen bewertet. Klinger hat auch durch Griffelkunst ausgedrückt, wie er über den Freund urteilte. Als ihn Hirzel bat, für das 50jährige Jubiläum der Firma statt des aus Ende des sechzehnten Jahrhunderts stammenden Hirsch-Zelt-Familienwappens ein neues Verlagszeichen zu entwerfen, schuf Klinger die nebenstehende Zeichnung: Georg Hirzel als treffsicheren Bogenschützen.



Th. Des Coudres.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Demonstrationsversuch zur Erläuterung der Schwingungen in Wasserdruckleitungen bei Turbinenanlagen [1]).

Von H. Busch.

Bei Wasserturbinenanlagen, denen das Wasser vom Staubecken aus durch eine längere Druckleitung zugeführt wird, baut man gewöhnlich ein sogenanntes Wasserschloß ein, d. h. ein möglichst nahe an der Turbine von der Druckleitung abgezweigtes, oben erweitertes und offenes Steigrohr, zu dem Zwecke, bei plötzlichem Schließen des Absperrschiebers vor der Turbine gefährliche Drucksteigerungen zu verhindern, welche sonst infolge der plötzlich abgebremsten großen kinetischen Energie der Wassermasse in der Druckleitung auftreten würden. Fig. 1 [2]) stellt eine solche Anlage

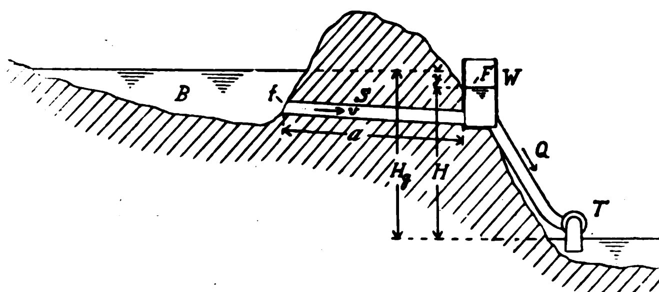


Fig. 1.

schematisch dar. Dabei bildet nun das Wasserschloß W zusammen mit dem Druckstollen S und dem Staubecken B ein schwingungsfähiges System, das nicht nur nach einem Anstoß — etwa durch Öffnen oder Schließen des Absperrschiebers — gedämpfte Schwingungen ausführen kann, sondern dessen Schwingungen unter Umständen auch „angefacht", d. h. mit zunehmender Amplitude verlaufen und dadurch zu schweren Betriebsstörungen Anlaß geben können [3]).

Die Untersuchung [4]) dieser Vorgänge hat ergeben, daß die Ursache des Anwachsens, der „negativen Dämpfung" der Schwingungen der Regulierapparat der Turbine ist. Dieser reguliert — konstante Belastung der Turbine vorausgesetzt — auf konstante Leistung W, und da diese Leistung proportional dem Produkt aus Druckhöhe H und durchfließender Wassermenge Q ist, bewirkt er, daß bei Schwankungen des Wasserspiegels im Wasserschloß die Durchflußmenge sich umgekehrt proportional mit der Druckhöhe ändert, also bei abnehmender Höhe zunimmt und umgekehrt. Stellt man demnach den Zusammenhang zwischen Druckhöhe H und Durchflußmenge Q graphisch durch eine „Charakteristik" dar (Fig. 2), so ergibt sich eine „abfallende Charakteristik"; und ähnlich, wie beim Duddellschen Lichtbogen die abfallende Charakteristik des zu dem Schwingungskreise parallel geschalteten Lichtbogens das Anwachsen bzw. Aufrechterhalten der Schwingungen bewirkt, so ist hier die abfallende Charakteristik der mit dem schwingungsfähigen System Staubecken-Stollen-Wasserschloß verbundenen Turbine die Ursache des Auftretens angefachter Schwingungen.



Fig. 2.

Dem entspricht auch die, zuerst von Thoma [1]) gegebene mathematische Theorie dieser hydraulischen Schwingungen, die sich in vereinfachter Form folgendermaßen darstellt:

Es sei (Fig. 1)

f der Stollenquerschnitt,
a die Stollenlänge,
v die Wassergeschwindigkeit im Stollen.
F die Fläche des Wasserspiegels im Wasserschloß,
H_g das Gesamtgefälle Staubecken-Unterwasser,
H die wirksame Druckhöhe Wasserschloß-Unterwasser,

1) Im Auszuge vorgetragen auf der Gründungsversammlung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 19. November 1924 in Leipzig.

2) Nach Thoma (s. Anm. 4).

3) Siehe z. B. Rasch u. Bauwens, Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ing. 1908, S. 609—611.

4) D. Thoma, Dr. ing.-Dissertation T. H. München 1910.

1) D. Thoma, a. a. O.

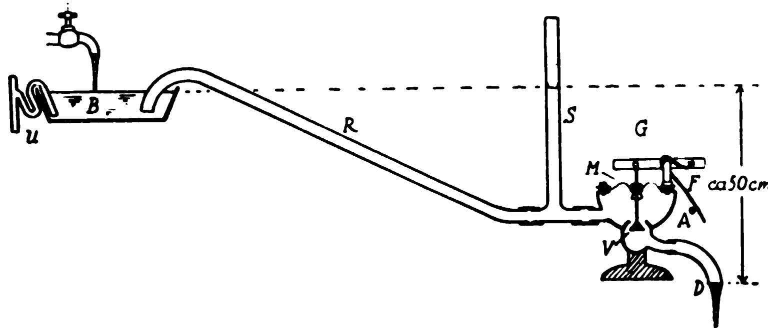


Fig. 3.

$y = H_g - H$ die Absenkung des Wasserspiegels im Wasserschloß,
ϱ die Dichte des Wassers,
g die Erdbeschleunigung,
Q das der Turbine pro Sekunde zufließende Wasservolumen,
M die Masse des Wassers im Stollen.

Dann gilt, wenn wir zunächst von Reibungswiderständen absehen, für das Wasser im Stollen die Bewegungsgleichung:

$$M \frac{dv}{dt} = f a \varrho \frac{dv}{dt} = y f \varrho g,$$

oder

$$\frac{dv}{dt} = y \frac{g}{a}; \tag{1}$$

ferner für das der Turbine pro Sekunde zufließende Wasservolumen:

$$Q = F \frac{dy}{dt} + f v \tag{2}$$

oder differenziert:

$$\left. \begin{aligned} F \frac{d^2 y}{dt^2} + f \frac{dv}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \\ = \frac{dQ}{dH} \frac{dH}{dt}^{1)} = - \frac{dQ}{dH} \frac{dy}{dt} \end{aligned} \right| \tag{3}$$

(weil $y + H = H_g = \text{const.}$).

Setzen wir in (3) $\frac{dv}{dt}$ aus (1) ein, so ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{1}{F} \frac{dQ}{dH} \frac{dy}{dt} + \frac{f}{F} \frac{g}{a} y = 0, \tag{4}$$

also die bekannte Schwingungsdifferentialgleichung mit dem Dämpfungsfaktor $\frac{1}{F} \frac{dQ}{dH}$; und da, wie oben ausgeführt, $\frac{dQ}{dH}$ hier negativ ist, in der Tat negative Dämpfung, d. h. angefachte Schwingungen, vorausgesetzt, daß der Betrag dieser negativen Dämpfung größer ist als die infolge der Reibungswiderstände stets noch hinzukommende positive Dämpfung.

1) Voraussetzung ist dabei ein unendlich schnell, ohne Nacheilung wirkender Regler; über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung siehe D. Thoma, a. a. O. S. 4 u. 5.

Zweck dieser Zeilen ist, eine einfache Anordnung mitzuteilen, die diese kontinuierlichen Schwingungen zu demonstrieren gestattet. Da nach dem Vorstehenden von der Turbine nur ihre abfallende Charakteristik wesentlich ist, genügt statt ihrer irgendein Apparat, der diese Eigenschaft besitzt, und dazu eignet sich ein gewöhnliches Druckreduzierventil mit Federbelastung, wenn man die Richtung des Flüssigkeitsstromes in ihm umkehrt. Ich habe einen im Institut gerade vorhandenen Membran-Gasdruck-Regler (Fabrikat: S. Elster, Berlin) verwendet, dessen ursprüngliche Gewichtsbelastung durch eine Feder ersetzt wurde. Fig. 3 zeigt die gesamte Anordnung: B ist das „Staubecken" (große Entwicklerschale), dem von der Wasserleitung aus dauernd Wasser zufließt; überflüssiges Wasser fließt durch den Überlaufheber U ab. Der „Stollen" wird durch das Glasrohr R von etwa 13 mm lichter Weite und ca. $1^1/_2$ m Länge, das Wasserschloß durch das oben offene, mit einem T-Stück angeschlossene Steigrohr S von gleicher Weite gebildet. G ist das oben erwähnte, umgekehrt benutzte Reduzierventil (Membran-Gasdruckregler). Dieses wirkt folgendermaßen: der hydrostatische Druck wirkt auf die Membran M, drückt dadurch das Ventil V entgegen der Spannung der Feder F nach oben, so daß dessen Öffnung und damit die Durchflußmenge verkleinert wird, und zwar um so mehr, je höher der hydrostatische Druck ist; der Apparat hat somit die gewünschte abfallende Charakteristik.

Beim Versuch kommt es auf richtige Einstellung der Feder F an; drückt sie zu wenig, so bleibt V dauernd geschlossen, ist sie zu stark, so ist V dauernd geöffnet. Man muß nun versuchen, der Feder F durch Verschieben des Anschlags A eine zwischen diesen Grenzen liegende mittlere Spannung zu geben, so daß das Ventil im Gleichgewichtszustande etwa halb

geöffnet bleibt. Es zeigt sich dann, daß dieser Zustand labil ist und sich nicht dauernd aufrechterhalten läßt; vielmehr treten nach kurzer Zeit die von der Theorie vorausgesagten angefachten Pendelungen ein, deren Amplituden so schnell anwachsen, daß bereits nach 1 bis 2 Schwingungen das Ventil V zwischen seinen äußersten Lagen (ganz geöffnet, bzw. ganz geschlossen) hin und her schwingt und dadurch die Amplitude der Wasserschwingungen konstant wird. Die Schwingungen sind dann durch das intermittierende Austreten des Wassers bei D weithin sichtbar[1]).

Die Anordnung eignet sich nicht nur zur Demonstration der hydraulischen Schwingungen in Turbinenleitungen, sondern bildet auch ein anschauliches mechanisches Modell des schwingenden Lichtbogens nach Duddell und Poulsen; die Analogie geht dabei so weit, daß nicht nur die Schwingungen erster Art[2]), sondern auch die zweiter Art wiedergegeben werden. Dem ersteren Typus entsprechen nämlich die unmittelbar nach Inbetriebsetzung auftretenden, angenähert sinusförmigen Schwingungen kleiner Amplitude; dagegen sind die sich schließlich einstellenden stationären Schwingungen, bei denen in jeder Periode der Wasserzufluß einmal vollständig unterbrochen wird, analog den Lichtbogenschwingungen zweiter Art, die ja ebenfalls durch vollständiges Aussetzen des Lichtbogenstromes in jeder Periode gekennzeichnet sind.

Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Analogie sowohl der Turbinenanlage, als auch des im Vorstehenden beschriebenen Modells zum schwingenden Lichtbogen keine vollkommene ist. Das sieht man sofort, wenn man das der hydraulischen Anordnung entsprechende elektrische Schaltungsschema (Fig. 4)[3]) hinzeichnet. Die Bezeichnungen[4]) bedeuten:

E_0 = Gleichstromquelle von der Spannung E_0,
B = Lichtbogen,
E = Lichtbogenspannung,
J = Lichtbogenstrom,
L = Selbstinduktion,
C = Kapazität,
R = Widerstand,
e = Spannung an C,
i = Strom in L.

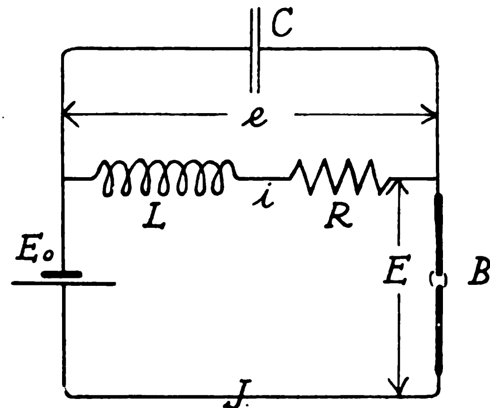


Fig. 4.

Diese elektrische Anordnung ist, im Gegensatz zu der hydraulischen, auch bei noch so großer Kapazität C (entsprechend großer Fläche F des Wasserschloßspiegels) überhaupt nicht stabil; dazu wäre vielmehr zum mindesten nötig, den Widerstand R, dem Kaufmannschen Stabilitätskriterium entsprechend, so groß zu wählen, daß

$$R + \frac{dE}{dJ} > 0 \qquad (5)$$

ist. Das würde auf unsern hydraulischen Fall, wo $E \cdot J$ = const. ist, übertragen heißen, daß E höchstens halb so groß wie E_0, oder das in der Turbine wirksame Gefälle höchstens gleich dem halben Gesamtgefälle sein darf, der Reibungsverlust im Stollen also mindestens 50 Proz. betragen müßte, während man in Wirklichkeit in Übereinstimmung mit der oben dargestellten Theorie, auch bei den praktisch vorkommenden geringen Reibungsverlusten von einigen Prozenten einen stabilen Betrieb beobachten kann.

Diese Diskrepanz ist auf die Verschiedenheit der Nachwirkungserscheinungen, nämlich das Nacheilen des Reglers bei der Turbine einerseits und die Lichtbogenhysteresis andererseits zurückzuführen. Letztere wirkt, wie Simon, Barkhausen, u. a. gezeigt haben[1]), wie eine Selbstinduktion, während die

1) In diesem Zustande wirkt der Apparat ähnlich wie ein Wasserwidder, jedoch ist die Ähnlichkeit nur eine äußerliche; das elektrische Analogon des Wasserwidders ist vielmehr, wie Barkhausen (s. folgendes Zitat, S. 101) gezeigt hat, der Wehnelt-Unterbrecher.

2) H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung. Leipzig 1907, S. 71.

3) Ebenso gut oder vielleicht noch besser könnte man die Kapazität C, anstatt parallel zur Selbstinduktion L, parallel zum Lichtbogen B schalten; die Gleichungen (8) bis (12) bleiben dabei dieselben.

4) Diesen elektrischen Größen entsprechen die folgenden hydraulischen, derart, daß bei Ersatz der ersteren durch die letzteren die Gleichungen der hydraulischen Anordnung Fig. 1 bzw. Fig. 3 richtig herauskommen:

$$J \sim Q \qquad L \sim \frac{a\varrho}{f}$$
$$E_0 \sim H_g \varrho g$$
$$E \sim H\varrho g \qquad C \sim \frac{F}{\varrho g}$$
$$e \sim y\varrho g$$

1) Siehe H. Busch, Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik, S. 12 u. 45. Leipzig (S. Hirzel) 1913.

Nacheilung des Turbinenreglers und ebenso des Ventils bei dem oben beschriebenen Demonstrationsversuch, wie sich leicht zeigen läßt, wie eine Kapazität wirken, was für derartige Stabilitätsbetrachtungen mit einer negativen Selbstinduktion gleichbedeutend ist. Daß dieser Unterschied für die Stabilitätsverhältnisse wesentlich sein kann, hat für den Lichtbogen Wagner[1]) gezeigt, indem er bewiesen hat, daß für einen selbstinduktionsfreien Lichtbogen mit parallel geschalteter Kapazität gerade das umgekehrte Kaufmannsche Stabilitätskriterium:

$$R + \frac{dE}{dJ} < 0 \qquad (6)$$

gelten würde. Das gleiche trifft auch im vorliegenden Falle zu. Um das zu zeigen, muß man die Bewegungsgleichungen des Systems unter Berücksichtigung der Selbstinduktion l des Lichtbogens aufstellen. Diese lauten:

$$\left.\begin{aligned} L\frac{di}{dt} + Ri - e &= 0 \\ i + C\frac{de}{dt} - J &= 0 \\ e + l\frac{dJ}{dt} + E(J) &= E_0 \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

woraus sich nach der Methode der kleinen Schwingungen[2]) für kleine Abweichungen x einer der Variablen, z. B. des Stromes J, von ihrem Gleichgewichtswert eine lineare Differentialgleichung dritter Ordnung ergibt:

$$\frac{d^3x}{dt^3} + a_1\frac{d^2x}{dt^2} + a_2\frac{dx}{dt} + a^3 x = 0 \qquad (8)$$

mit den konstanten Koeffizienten:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{E'}{l} + \frac{R}{L} \\ a_2 &= \frac{L + l + RCE'}{lLC} \\ a_3 &= \frac{R + E'}{lLC} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

($E' = \frac{dE}{dJ}$ bedeutet den Anstieg der Lichtbogencharakteristik).

Die Stabilitätsbedingungen[1]) lauten:

$$a_1 = \frac{E'}{l} + \frac{R}{L} > 0 \qquad (10)$$

$$a_3 = \frac{R + E'}{lLC} > 0 \qquad (11)$$

$$a_1 a_2 - a_3 = \frac{1}{lLC}\left\{\left(\frac{E'}{l} + \frac{R}{L}\right)(L + l + RCE') - (R + E')\right\} > 0. \qquad (12)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Selbstinduktion l in der Lichtbogenleitung klein gegen L ist, ergeben sich daraus je nach dem Vorzeichen von l folgende Bedingungen:

a) $l > 0$:

$$E' > 0 \qquad (10\text{a})$$

$$R + E' > 0 \qquad (11\text{a})$$

$$\frac{1}{CE'} + \frac{R}{L} > 0 \qquad (12\text{a})$$

b) $l < 0$:

$$E' < 0 \qquad (10\text{b})$$

$$R + E' < 0 \qquad (11\text{b})$$

$$\frac{1}{CE'} + \frac{R}{L} > 0 \qquad (12\text{b})$$

Man sieht daraus, daß in der Tat durch Vorzeichenwechsel von l die beiden ersten Stabilitätsbedingungen, insbesondere die dem Kaufmannschen Kriterium entsprechende zweite, gerade in ihr Gegenteil verkehrt werden, während die dritte Stabilitätsbedingung (12a) bzw. (12b) vom Vorzeichen von l unabhängig ist. Diese letztere ist es, bei deren Nichterfüllung die oben besprochenen Schwingungen einsetzen, denn die Größe $\frac{1}{CE'}$ ist das Analogon zu der Dämpfungskonstante $\frac{1}{F}\frac{dQ}{dH} = \frac{1}{F\frac{dH}{dQ}}$ in Gleichung (4), in deren negativem Vorzeichen wir oben die Ursache der Wasserschwingungen erkannten; hier kommt noch das Glied $\frac{R}{L}$ hinzu, das in bekannter Weise den Einfluß des Reibungswiderstandes auf die Dämpfung der Schwingungen zum Ausdruck bringt.

Die beiden andern Bedingungen (10) und (11), namentlich die erste, zeigen, daß bei abfallender Charakteristik, d. h. bei negativem E', und positivem l, wie es beim Lichtbogen vorhanden ist, ein stabiler Betrieb überhaupt nicht möglich ist, während bei negativem l diese Bedingungen stets erfüllt sind. Dies ist für Turbinenanlagen von praktischer Wichtigkeit. Hier wirkt zwar das Nacheilen des Reglers, wie gesagt, stets als negatives l, außerdem kommt aber noch eine positive „Selbstinduktion" hinzu, die von der Trägheit der Wassermasse in der Zuflußleitung zur Turbine (Fallrohr zwischen Wasserschloß und Turbine, s. Fig. 1) herrührt. Die obige Untersuchung zeigt, daß, wenn diese

1) K. W. Wagner, Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger. Leipzig 1910, S. 7; siehe auch H. Busch, a. a. O. S. 6ff.

2) Siehe z. B. H. Busch, a. a. O. S. 32ff.

positive Selbstinduktion die vom Nacheilen des Reglers herrührende negative überwiegt, wie es bei großer Länge und zu geringem Querschnitt des Fallrohrs vorkommen kann, ein stabiler Betrieb der Turbinenanlage überhaupt nicht möglich ist.

Die genauere Behandlung dieses Falles, insbesondere die zahlenmäßige Berechnung des negativen und positiven Anteiles von l, muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Theorie der ungedämpften bzw. angefachten Schwingungen in Turbinenleitungen gegeben und gezeigt, daß die wesentliche Ursache dieser Schwingungen die durch die Wirkung des Reglers hervorgerufene abfallende Strom-Druck-Charakteristik der Turbine ist.

2. Es wird eine einfache Versuchsanordnung zur Demonstration dieser Schwingungen gegeben, die darauf beruht, daß an Stelle der Turbine mit Regler ein anderer Apparat mit abfallender Charakteristik (umgekehrtes Druckreduzierventil) verwendet wird.

3. Es wird auf die Analogie dieser Wasserschwingungen mit den elektrischen Schwingungen beim Duddellschen Lichtbogen hingewiesen; diese Analogie ist keine vollkommene, weil der Lichtbogen wie eine Selbstinduktion, die Nacheilung des Reglers der Turbine dagegen wie Kapazität wirkt, was zur Folge hat, daß die der hydraulischen entsprechende elektrische Anordnung überhaupt instabil ist. Die genauen Stabilitätsbedingungen werden hergeleitet und gezeigt, daß die Trägheit der Wassermasse in dem Fallrohr zwischen Wasserschloß und Turbine bei zu großer Länge oder zu geringem Querschnitt des Fallrohrs ebenfalls Instabilität hervorrufen kann.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Dezember 1924.)

Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind.

Von Walter Dällenbach, Eduard Gerecke und Eugen Stoll.

Zusammenfassung. Wir geben in dieser Veröffentlichung einen Auszug aus einigen Arbeiten, die im Laufe der letzten Jahre im Laboratorium der A. G. Brown, Boveri & Cie., Baden, im Rahmen von Untersuchungen über die Vorgänge in Quecksilberdampfgleichrichtern ausgeführt worden sind. Der Zweck dieser Untersuchungen brachte es mit sich, daß wir uns einzelnen physikalischen Fragestellungen nicht mit dem ihnen vom Standpunkte der wissenschaftlichen Forschung aus gebührenden Interesse widmen konnten und sie mit Rücksicht auf die drängenden technischen Probleme manchmal nicht genügend verfolgt haben. Aber die technischen Probleme, die uns beschäftigten, gehen in vielen Punkten parallel zu technischen Problemen des experimentierenden Physikers. So berichten wir denn hauptsächlich über einige qualitative Erfahrungen und Beobachtungen, die zu Versuchen über Gasentladungen nützlich sein können.

Versuche an einer Doppelsonde in der positiven Säule eines Lichtbogens bestätigen, daß das Potential der Sonde nicht übereinstimmt mit dem Potential des umgebenden Gases vor Einbringen der Sonde. Die Aufladung der Sonde wird wesentlich mitbestimmt durch Dichte und Geschwindigkeitsverteilung der Ionen- und Elektronenströmung an ihrer Oberfläche.

Aus der Aufladung von suspendierten Teilchen, die in gleicher Weise erfolgt wie die von Sonden, lassen sich Erscheinungen von Materialtransport und die verschiedenen Beläge und Schichten erklären, welche auf Elektroden und Schirmen auftreten, die in Berührung stehen mit dem Lichtbogen oder mit Zonen einer Glimmentladung.

Der von Westphal mit Sonden gemessene Kathodensprung im Kathodengefälle der Glimmentladung ist vorgetäuscht durch positive Aufladung der Sonde infolge von Überwiegen des positiven Ionenstromes an der Kathodenoberfläche.

Quecksilberionen, die mit Geschwindigkeiten bis zu 3000 Volt auf eine Eisenfläche aufprallen, lösen aus dieser noch keinen meßbaren Elektronenstrom aus (unterhalb ca. 1 Proz. des auffallenden Ionenstromes).

Der Umschlag der Glimmentladung in den Lichtbogen kann bereits bei so kleiner Energieentwicklung an der Kathode der Glimmentladung vor sich gehen, daß Erhitzung und Elektronenemission infolge Richardsoneffekt dabei nicht die Ursache sein können. Verunreinigungen der Kathodenoberfläche, besonders wirksam sind z. B. Alkali-Halogen-Verbindungen, erweisen sich als die Ursache solcher „Zündungen". Es wird die Auffassung entwickelt, daß eine Verunreinigung um so eher „zündet", je leichter sie unter dem Bombardement positiver Ionen einerseits Gase, anderseits Elektronen abgibt. Bei der Gasabgabe und auch bei der Elektronenabgabe spielen möglicher-

weise chemische Reaktionen eine Rolle, die durch die Stöße der positiven Ionen in Gang gebracht und unterhalten werden.

Einleitung.

Eine Sonde, die in die positive Säule eines Vakuumlichtbogens hineinragt, nimmt im stromlosen Zustand ein bestimmtes Nullpotential an. Erteilt man ihr eine gegenüber dem Nullpotential negative Spannung, so fließt über sie ein kathodischer Strom (Elektronenaustritt aus der Sonde). Dieser Strom erreicht schon bei einer Spannung von wenigen Volt in scharfem Umbiegen (Knie) einen Sättigungswert, der sich nurmehr ganz unwesentlich ändert, auch wenn die Spannung beträchtlich erhöht wird. Der Sättigungswert wächst ungefähr quadratisch mit der Stromstärke im Lichtbogen.

Diese eigenartigen Tatsachen wurden zum ersten Male mitgeteilt von Schenkel und Schottky[1]). Unabhängig von ihnen waren sie bereits von Jahn beobachtet. Schenkel und Schottky versuchten den Sättigungscharakter durch die Annahme zu erklären, es handle sich um einen durch die Strahlung des Lichtbogens aus der Sonde ausgelösten Elektronenstrom. Dällenbach und Jahn[2]) wiesen darauf hin, daß dazu eine lichtelektrische Ausbeute nötig wäre, welche die von empfindlichen Photozellen weit übertrifft. Langmuir[3]) hat die Erscheinung befriedigend aufgeklärt. An einer mit Gitter bewehrten Sonde hat er nachweisen können, daß es sich um einen Strom positiver Ionen handelt, die dem Lichtbogen entzogen werden. Den Sättigungswert erklärte er in folgender Weise. Die negativ geladene Sonde zieht die aus dem Lichtbogen nach ihr diffundierenden positiven Ionen an und hält die Elektronen von sich fern. In einer der Sondenoberfläche anliegenden Schicht gibt es daher eine Verarmung an Elektronen und ein Überwiegen der positiven Raumladung. Die resultierende positive Raumladung in dieser Schicht und die negative Oberflächenladung der Sonde stehen sich also gegenüber wie die zwei parallelen Belegungen eines Kondensators. Beträgt die ganze Spannungsdifferenz des Kondensatorfeldes beispielsweise 100 Volt und erreichen die Elektronen im Lichtbogen Höchstgeschwindigkeiten von 5 Volt, so vermögen sie nicht tiefer gegen das Kondensatorfeld anzulaufen, als bis zur Äquipotentialfläche, die eine Spannung von 95 Volt gegenüber der Sonde hat. Im Raume der Stärke x von dieser Äquipotentialfläche bis zur Sondenoberfläche existiert daher eine reine Strömung von freifallenden positiven Ionen, vorausgesetzt, daß der Fallraum x klein ist gegenüber der freien Weglänge der Gasmoleküle. Die Anfangsgeschwindigkeit, mit der die positiven Ionen in den Raum x eintreten, ist gleich der Eigengeschwindigkeit der positiven Ionen im Lichtbogen plus der maximalen Elektronengeschwindigkeit im Lichtbogen, die wir hier willkürlich zu 5 Volt angenommen haben. Ist diese Anfangsgeschwindigkeit klein gegenüber der Spannung E über den Fallraum, und kann die Sondenoberfläche als eben aufgefaßt werden, so müssen E, x und die Stromstärke J in guter Näherung die bekannte Raumladungsformel

$$J = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{E^{3/2}}{x^2} \qquad (1)$$

erfüllen. $\frac{e}{m}$ ist Ladung durch Masse der positiven Ionenart. Setzt man an Stelle von E die Spannung der Sonde gegenüber ihrem Nullpotential, so kann für höhere Werte von E die ungefähre Schichtdicke x der Formel 1 entnommen werden. Bei größeren Stromstärken findet man Werte x, die sehr klein sind gegenüber dem Querschnitt des Lichtbogens oder den Abmessungen der Entladungsröhre. Mit wachsendem E nimmt x zu, aber wegen der Kleinheit von x ändert das nichts an der Anzahl positiver Ionen, die durch natürliche Diffusion aus dem Lichtbogen nach der Sonde gelangen. Der Strom J bleibt folglich trotz zunehmender Spannung konstant (Sättigungswert). So verhält es sich bei Sonden, die als eben behandelt werden dürfen. Bei dünnen Drähten muß die zu (1) entsprechende Formel für zylindrische Anordnung benutzt werden. J wächst dann und zwar proportional mit dem Umfang des zum Drahte konzentrischen Zylinders, der das Gebiet der reinen Ionenströmung abgrenzt. Langmuir hat diese Aussage durch Versuche bestätigt gefunden.

Durch geeignete Sondenmessungen ist es also möglich, den Diffusionsstrom der positiven Ionen im Vakuumlichtbogen zu messen. Aus dem Verlauf der Stromspannungscharakteristik vor dem Eintreten der Sättigung lassen sich ferner Schlüsse ziehen auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Lichtbogen. Lang-

1) Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **2**, 252, 1922.

2) Phys. Zeitschr. **24**, 256, 1923. Der in dieser Arbeit betonte weitere Stromanstieg nach dem Knie, der die Parallele zur selbständigen Glimmentladung nahelegte, ist — wie wir seither uns überzeugt haben — zurückzuführen einerseits auf die scharfen Ränder der Sonde, anderseits auf die kleine Stromdichte, welche zu einem Dunkelraum von mehr als 1 cm Anlaß gab.

3) Gen. Electr. Rev. **XXVI**, 730, 1923.

muir und Mott-Smith[1]) finden Maxwellsche Verteilung mit einer Temperatur von ca. 1 Volt. Aus diesen zwei Tatsachen ist zu ersehen, daß die Bemerkungen von Langmuir große Bedeutung haben für eine künftige Theorie der positiven Säule.

Schottky und Issendorf[2]) haben seither die Erwärmung der Sonden gemessen und auf diese Weise ebenfalls bestätigt gefunden, daß es sich um einen Strom positiver Ionen handeln muß. Die an der Sonde entwickelte Wärme nimmt nach ihren Versuchen linear mit der Spannung zu und läßt sich schreiben $q = q_0 + CE$. Sie finden, daß der Faktor C mit dem Sättigungsstrome J des Versuches übereinstimmt, was nicht der Fall sein könnte, wenn J ein von der Sonde weg ins Gas hinaus schiessender Elektronenstrom wäre.

Diese Theorie des Sättigungsstromes erlaubt nun auch zu sagen, wie das Nullpotential (Sonde im stromlosen Zustand) sich einstellen wird. In der positiven Säule eines Lichtbogens, wo wegen der einige hundertmal größeren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den positiven Ionen und **wegen des Fehlens einer resultierenden Raumladung (das Spannungsgefälle ist homogen) ein mathematisches Flächenelement pro Zeiteinheit von einer entsprechend größerer Zahl Elektronen** durchsetzt wird, muß eine zunächst ungeladene Sonde sich so hoch negativ aufladen, daß die Elektronen von ihr abgehalten werden bis auf wenige ganz schnelle, welche die positive Ionenströmung gerade kompensieren. Das Nullpotential ist daher gegenüber dem Potential der ungeladenen Sonde nahezu um soviel niedriger als die Höchstgeschwindigkeit der Elektronen im Lichtbogen beträgt. Würde die Dichte der positiven Ionenströmung überwiegen, so müßte die Sonde sich entsprechend positiv aufladen.

Eigene Versuche, über die wir nun berichten möchten, stehen in Zusammenhang mit diesen Arbeiten.

I. Die Aufladung von Sonden und von in Gasentladungen suspendierten Teilchen.

1. Durch einen seitlichen wagerechten Stutzen S mit Schliff haben wir eine Sonde B in die Mitte der Entladungsröhre R eingeführt (Fig. 1). Die lichte Weite der Röhre betrug 30 mm und in ihr brannte ein Quecksilberlichtbogen. Anode und Kathode waren von außen durch Wasser gekühlte Quecksilberspiegel, die beide ungefähr 40 cm von der Sonde entfernt

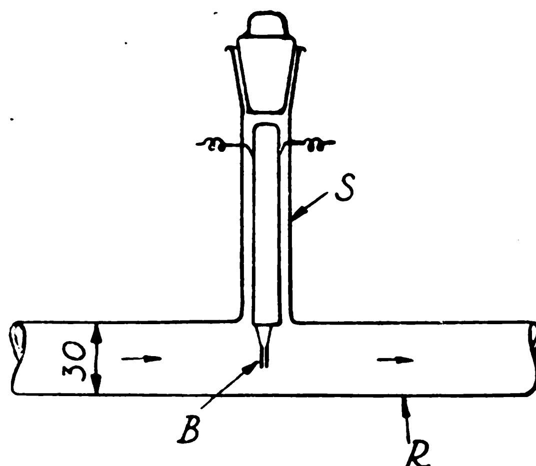


Fig. 1.

waren. Die Röhre war ständig an der Diffusionspumpe, so daß außer dem Quecksilberdampf alle Gase abgesogen wurden. Der Quecksilberdampfdruck änderte sich mit der Stromstärke im Lichtbogen. Wir schätzten ihn auf $^2/_{100}$ bis $^1/_{10}$ mm Hg je nach Belastung und Temperatur der Röhre. Die Sonde bestand aus zwei voneinander isolierten, dünnen, quadratischen Stahlplättchen K und A von 4,2 mm Kantenlänge, die zueinander parallel in dem kleinen Abstande von ca. $^1/_{10}$ mm einander gegenüberstanden (Fig. 2). Die Plättchen

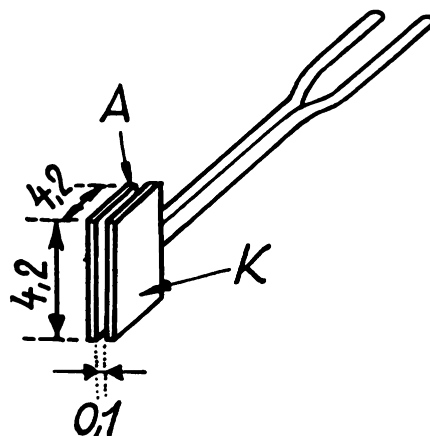


Fig. 2.

waren an zwei Stahldrähte angeschweißt, die geschützt durch ein übergeschobenes Quarzrohr durch den Stutzen S zu zwei getrennten Einschmelzungen führten. Die beiden Plättchen der Sonde wurden senkrecht zur Röhrenachse, also senkrecht zur Stromrichtung eingestellt.

Das der Kathode zugewandte Plättchen K zeigte nun gegenüber dem anderen A — gemes-

1) Gen. Electr. Rev. **XXVII**, Hefte 7, 8, 9. 1924.
2) Zeitschr. f. Phys. **26**, 85, 1924.

sen in Kompensationsschaltung oder mit einem Kleinerschen Elektrometer oder direkt mit Galvanometer und hohem Vorschaltwiderstand — übereinstimmend immer eine um D gleich 1,1 bis 1,6 Volt niedrigere Spannung, je nach Temperaturverteilung der Röhre. Das war bei allen Belastungen von 2 bis 15 Amp. der Fall, für die wir es geprüft haben. Wurden die Plättchen über ein Ampèremeter kurz geschlossen, so floß in der Richtung der Spannungsdifferenz D ein Strom von 0,51; 0,70; 0,86; 0,94 Milli-Amp. bei einem Lichtbogenstrom von 5, 10, 15, 20 Amp. Das sind Messungen für eine Röhrentemperatur von 30°. Diese Zahlwerte ändern sich etwas mit der Temperatur und Temperaturverteilung der Röhre, doch qualitativ bleibt die Erscheinung unverändert.

Aus diesen Tatsachen ist jedenfalls mit aller Deutlichkeit das Eine zu ersehen, daß das Potential einer Sonde nicht einfach übereinstimmt mit dem Potential des Gases an der Stelle, wo die Sonde hingebracht wird, sondern wesentlich abhängt von der Orientierung der Sondenoberfläche zur Ionen- und Elektronenströmung in ihrer Umgebung. In welcher Weise die Spannungsdifferenz D zustande kommt, zeigt die folgende Betrachtung.

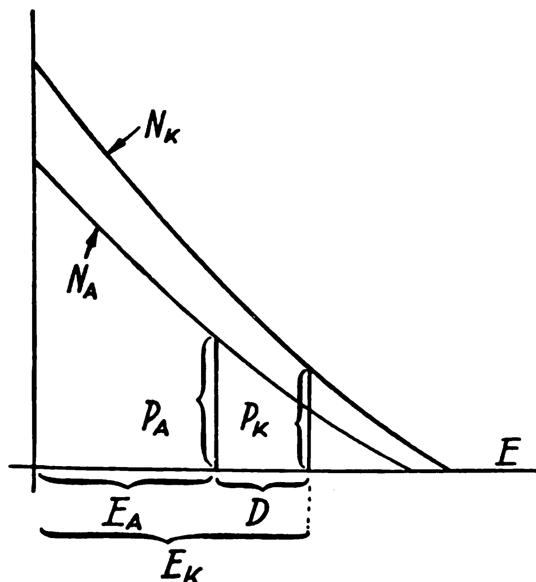


Fig. 3.

Ist N_k die Anzahl der Elektronen, welche pro Zeiteinheit mit einer Normalgeschwindigkeit kleiner als E Volt gegen das der Kathode zugekehrte, noch ungeladene Plättchen K anlaufen, so möge N_k in Abhängigkeit von E variieren wie Fig. 3 zeigt. Wird es ferner pro Zeiteinheit von total P_k positiven Ionen getroffen, so muß sich — nach den Betrachtungen in der Einleitung — das Plättchen auf die negative Spannung E_k aufladen. Die entsprechende Konstruktion gilt für das der Anode zugekehrte Plättchen A. Nach Fig. 3 können zur Spannungsdifferenz $D = E_k - E_a$ zwei verschiedene Ursachen beitragen: 1. Die Kurve N_k läuft oberhalb N_a, d. h. das ungeladene Plättchen K würde im selben Geschwindigkeitsintervall von einer größeren Anzahl Elektronen beaufschlagt als A, und 2. K wird von einer kleineren Anzahl positiver Ionen getroffen als A.

Um diese zwei Einflüsse zu trennen, haben wir der Sonde eine gemeinsame negative Spannung von ca. 20 Volt aufgedrückt und gemessen, wie der Sättigungsstrom sich auf die beiden Plättchen verteilte. Da zeigte sich, daß die zwei Teilströme (jeder betrug ca. 7 Milli-Amp.) immer um 20 Proz. voneinander abwichen und zwar im umgekehrten Sinne, als man erwartet, indem das der Kathode zugewandte Plättchen von der größeren Anzahl positiver Ionen beaufschlagt wird. In diesem Falle kann die Spannungsdifferenz D allein verursacht sein durch die entgegen dem Spannungsgefälle stärkere Elektronendiffusion.

Es wäre falsch anzunehmen, die quantitativen Strömungsverhältnisse der Ionen und Elektronen, die wir hier festgestellt haben, seien charakteristisch für die Vorgänge in der positiven Säule des Lichtbogens. Die zwei Plättchen stimmten allerdings in ihren Abmessungen so genau überein, daß man die unerwartete Verteilung der positiven Ionenströme nicht etwa einem Größenunterschied der Plättchenoberfläche zuschreiben darf. Auch die endliche Dicke x der Raumladungszone kann zur Erklärung der Abweichung von der Verteilung, die man erwarten würde, nicht herangezogen werden; denn bei einer negativen Spannung von 20 Volt und einer Stromdichte von 7 Milli-Amp. pro 4,2 . 4,2 mm² aktive Oberfläche wird für Quecksilberionen $x = 0{,}03$ mm, was klein ist, gegenüber den Abmessungen der Sonde. Nicht berücksichtigt wurde dagegen die von der Kathode stärker wegblasende Quecksilberdampfströmung, die besonders die positiven Ionen entgegen dem Spannungsgefälle konvektiv mitführt. Daß dieser Einfluß besteht, erhellt daraus, daß durch künstliches Heizen der Anode die beobachtete Abweichung kleiner wird. Bei einer Anordnung, die diese Fehlerquelle vermeidet, wird eine Doppelsonde — wie wir sie verwendet haben — beitragen können zur weiteren Klärung der Vorgänge in der positiven Säule des Lichtbogens.

2. Die Überlegungen, welche dazu führen, daß eine in die positive Säule hineinragende Sonde sich negativ aufladen muß, verlangen,

daß auch ein im Lichtbogen frei schwebendes, suspendiertes Teilchen von leitender oder nicht leitender Substanz eine negative Ladung annimmt. Ein suspendiertes Teilchen muß infolge davon die Tendenz bekommen, entgegen dem Spannungsgefälle sich zu bewegen. Natürlich wirken auf das Teilchen noch andere Kräfte, welche diese elektrostatische Kraft des Spannungsgefälles mehr oder weniger überdecken werden, z. B. sein Gewicht, die Trägheitskräfte, die Reibungskräfte am Gas und an den in der Mehrzahl im entgegengesetzten Sinne sich bewegenden positiven Ionen. Es ist aber leicht, Versuche anzustellen, bei denen die von der negativen Ladung herrührende Kraft sich zeigt.

Der Glaszylinder Z (Fig. 4) mit den zwei

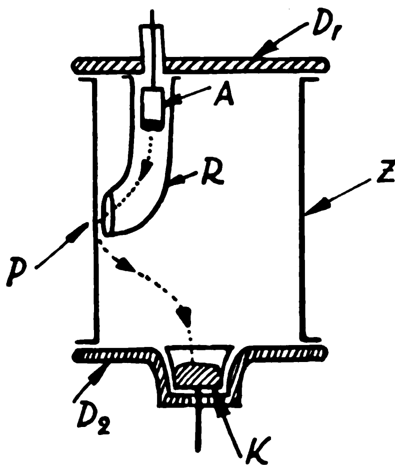


Fig. 4.

aufgeschliffenen Eisendeckeln D_1 und D_2 hatte einen Durchmesser von 28 und eine Höhe von 34 cm. Er enthielt eine Quecksilberkathode K und in einem trompetenförmig gebogenen Glasrohr R eine blanke Eisenanode A. Der Zylinder wurde durch eine Diffusionspumpe evakuiert. Ein von A nach K brennender Lichtbogen mußte den durch Pfeile hervorgehobenen Weg nehmen. Die Anode A blieb dabei vollkommen blank. Wurde aber auf das Kathodenquecksilber ein Stück Kohle gelegt, an dem der Kathodenfleck öfters ansetzte, so daß es zerstäubte, so bildete sich nach einigen Minuten Betrieb mit einer Lichtbogenstromstärke von wenigen Ampère auf der Anode ein Überzug von fein verteilter Kohle. An der Wand bei P war eine Trübung des Glases zu beobachten. Er war das offenbar eine Ablagerung von schwereren Kohlepartikeln, die bei den im Spannungsgefälle von K bis P erreichten Geschwindigkeiten wegen ihrer Trägheit nicht um die Biegung in das trompetenförmige Rohr R zu gelangen vermochten. Wurde, nachdem die Apparatur gereinigt worden war, ein Stückchen Eisen zur Zerstäubung aufs Kathodenquecksilber gelegt, so zeigte sich wieder der Materialtransport von der Kathode nach der Anode, aber beim Eisen gab es einen leichten Niederschlag auf der Anode, während an der Glaswand bei P eine sehr starke Schwärzung auftrat. Die zerstäubten Eisenteilchen waren im Mittel vermutlich bedeutend schwerer als die Kohleteilchen.

Materialtransport infolge negativer Aufladung ist auch sehr oft bei Glimmentladung zu beobachten. Die Kathode zerstäubt und an der Anode bildet sich ein Niederschlag von Kathodenmetall. Besonders deutlich zeigt sich diese Erscheinung, wenn das Anodenlicht die Anode nicht gleichmäßig bedeckt, sondern sich beispielsweise wegen einer Verunreinigung an bestimmter Stelle zu einer Haube zusammenzieht. Diese Stelle wird nach kurzer Zeit umgeben sein von Interferenzfarbenringen, die auf einen nach der Mitte der Haube hin zunehmenden Belag schließen lassen. Wenn das Kathodenmetall mit dem Gasinhalt reaktionsfähig ist, so können auch feste chemische Verbindungen deponiert werden. So haben wir mehrere Male Eisenoxyde nachweisen können.

Wir nehmen noch eine Abschätzung der Größe der Teilchen vor. Haben die kugelförmigen Teilchen den Radius r cm, das spezifische Gewicht ϱ g/cm³ und sind sie auf eine Spannung von E Volt gegenüber dem Lichtbogen aufgeladen, so erfahren sie im Spannungsgefälle ε Volt/cm die Kraft

$$K = \frac{10^9}{c^2} r E \varepsilon \quad \text{Joule cm.}$$

$c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec ist die Lichtgeschwindigkeit. Das Gewicht der Teilchen beträgt

$$G = \frac{4\pi}{3} r^3 \varrho \quad \text{g.}$$

Für Teilchen, deren Radius unterhalb

$$r = 5{,}2 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{E\varepsilon}{\varrho}} \quad \text{cm}$$

liegt, würde die elektrostatische Kraft K grösser werden als das Gewicht. Schätzen wir für die Verhältnisse im Lichtbogen E zu 10 Volt, ε zu $^1/_{10}$ Volt/cm, so würden Teilchen vom spezifischen Gewichte $\varrho = 10$ und einem Radius von 10^{-5} cm bereits im Lichtbogen schweben. Es handelt sich also um kolloide Teilchen.

3. Gewisse Erscheinungen an der Kathode einer Glimmentladung deuten darauf hin, daß auch positive Aufladung suspendierter Teilchen vorkommt. In Fig. 5 sei K der Kathodenteller einer Glimmentladungsröhre. Im zen-

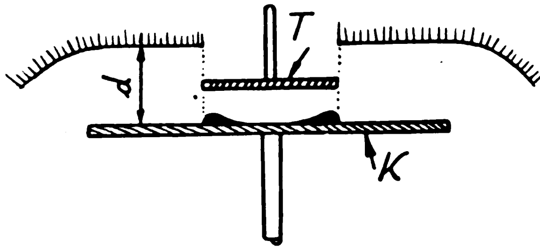


Fig. 5.

tralen Teil werde durch einen kleineren Teller T der etwa bis in die Hälfte des Crookeschen Dunkelraumes von der Breite d an die Kathode herangeht, die Entladung in bekannter Weise abgeschirmt. Man wird dann beobachten, daß in der Randzone von T ein kathodenzerstäubter Belag deponiert wird. Aber merkwürdigerweise nicht nur auf T, sondern auch auf dem abgeschirmten Gebiete der Kathode K bilden sich Interferenzfarbenringe, die auf einen Belag schließen lassen, dessen Dicke verläuft, wie in Fig. 5 im Schnitt stark überhöht eingezeichnet ist. Diesen und bei anderen Anordnungen ähnliche Beläge auf der Kathode einer Glimmentladung kann man sich so erklären: Die an der Kathode zerstäubten und von ihr wegfliegenden Partikel bestehen aus vielen Atomen, und sie bewegen sich langsam im Vergleich zu den positiven Ionen und Elektronen. Sie haben also Zeit, sich in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kathodenoberfläche positiv aufzuladen; denn bei Glimmentladung ist ja an der Kathodenoberfläche der positive Ionenstrom ein Vielfaches des Elektronenstromes, und eine Partikel wird also im ungeladenen Zustande pro Zeiteinheit von viel mehr positiven Ionen als Elektronen getroffen, lädt sich folglich positiv auf und wird von der Kathode angezogen. Wenn wir annehmen, daß große und kleine Teilchen im Mittel mit gleicher kinetischer Energie von der Kathode weg verdampfen, so werden es im allgemeinen größere und schief zur Kathodenoberfläche wegfliegende Teilchen sein, deren kinetische Energie nicht ausreicht, in ein Gebiet zu gelangen, wo der Elektronenstrom gegenüber dem positiven Ionenstrom überwiegt, was Umladung der Teilchen zur Folge hätte. Sie werden vorher gebremst und kehren zur Kathode zurück, um nach einiger Zeit wieder zu verdampfen. Die Teilchen aber, die wegen der seitlichen Streuung unter den Teller T gelangen, bleiben dort liegen und bilden den Belag, den wir erklären wollten.

Diese Auffassung steht auch damit in Übereinstimmung, daß Westphal[1]) seinerzeit mit Sonde einen Kathodensprung gemessen hat, der ja in Widerspruch steht mit späteren Ausmessungen des Feldverlaufes im Kathodengefälle mit Hilfe des Starkeffektes[1]). Wegen Überwiegen des positiven Ionenstromes muß sich eine Sonde in unmittelbarer Nachbarschaft der Kathode positiv aufladen. Wäre der Elektronenstrom an der Kathode null, so ließe sich aus dem Kathodensprung direkt die Maximalgeschwindigkeit ableiten, mit der die positiven Ionen auf der Kathode ankommen. In Wirklichkeit folgt aus ihm nur eine untere Grenze für diese Höchstgeschwindigkeit. Der Kathodensprung steht in Analogie dazu, daß mit Sonden der Anodenfall eines Vakuumlichtbogens immer um einige Volt zu groß, der Kathodenfall aber um einige Volt zu klein gemessen wird.

II. Elektronenauslösung aus einer Eisenoberfläche durch den Stoß positiver Quecksilberionen.

Nach den in der Einleitung dargelegten Anschauungen von Langmuir sind es eigentlich Kanalstrahlen, die auf eine ebene negativ geladene Elektrode (Sonde) auftreffen, welche mit der positiven Säule eines Vakuumlichtbogens in Berührung steht. Beträgt die negative Spannung der Elektrode 100 Volt und mehr, so ist die Kanalstrahlung schon gut homogen, indem die Eigengeschwindigkeiten der Ladungsteilchen im Lichtbogen klein werden, verglichen mit der Spannung E über den allen Teilchen gemeinsamen Fallraum x. Ist x klein gegenüber dem Querschnitte der positiven Säule des Bogens und den Abmessungen der Entladeröhre, der Sättigungswert der positiven Ionenströmung infolgedessen mit der Spannung E unveränderlich, so lassen sich durch die Stromstärke im Lichtbogen die Intensität, durch die Spannung E die Härte der Kanalstrahlen unabhängig voneinander variieren. Steigert man bei festgehaltener Intensität die Härte der Strahlung, so wird sie von einer gewissen Spannung E_1 an aus dem Elektrodenmetall mehr Elektronen auslösen, als zur Absättigung der positiven Ionen nötig sind. Es tritt über x eine der Kanalstrahlung entgegenlaufende Kathodenstrahlung auf, die sich in der Stromspannungscharakteristik der Elektrode durch ein erneutes Zunehmen des vom Knie bis zu E_1 unveränderlichen Stromes bemerkbar machen muß (Fig. 6).

Um diese Erscheinung aufzunehmen, wurde in den Stutzen S (Fig. 1) an Stelle der Sonde B die Elektrode Fig. 7 eingeschoben, so daß

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 275, 1910.

1) Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.

ihre Stirnfläche mit der Wand der Lichtbogenröhre R bündig war. Die Elektrode bestand aus einem dickwandigen Zylinder D mit einem Außendurchmesser von 19 mm und einem massiven konzentrisch dazu eingesetzten Kern F von

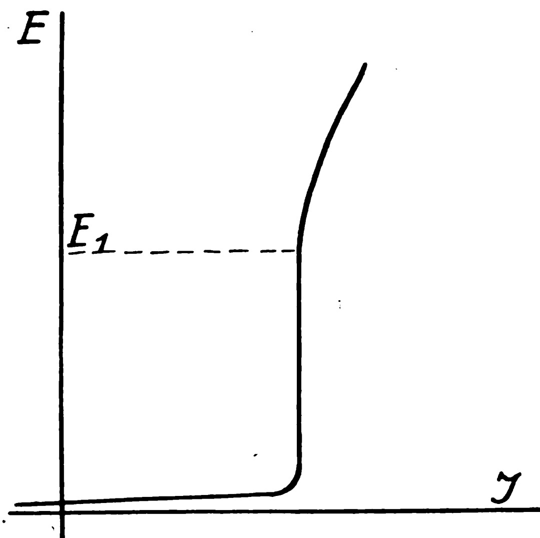


Fig. 6.

7 mm Durchmesser. Beide waren aus Eisen und voneinander isoliert durch Glimmerzwischenlagen G, welche der Einwirkung der Entladung entzogen waren. Der Spalt zwischen D und F betrug $^1/_{10}$ mm. Die Diffusionspumpe war vor und während den

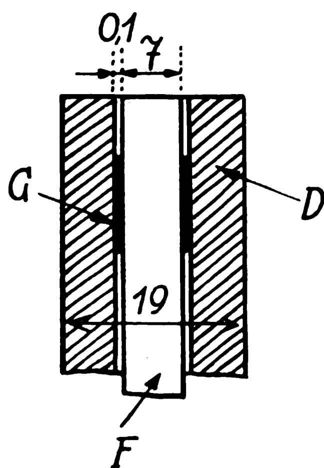


Fig. 7.

Messungen ständig in Betrieb und erhielt in der Röhre abgesehen vom Quecksilberdampfdruck ein hohes Vakuum. Der Hauptlichtbogen wurde vor den Messungen während längerer Zeit konstant auf dem Werte J_0 gehalten, und es wurde Beharrung der Temperaturverteilung abgewartet. D und F wurden miteinander auf die Spannung E gebracht, dagegen nur der über F fließende Strom J gemessen. D diente als Schutzring um den störenden Einfluß der Ränder von F auszuschalten. Daß das erreicht wurde, zeigen die Meßresultate (Fig. 8), welche

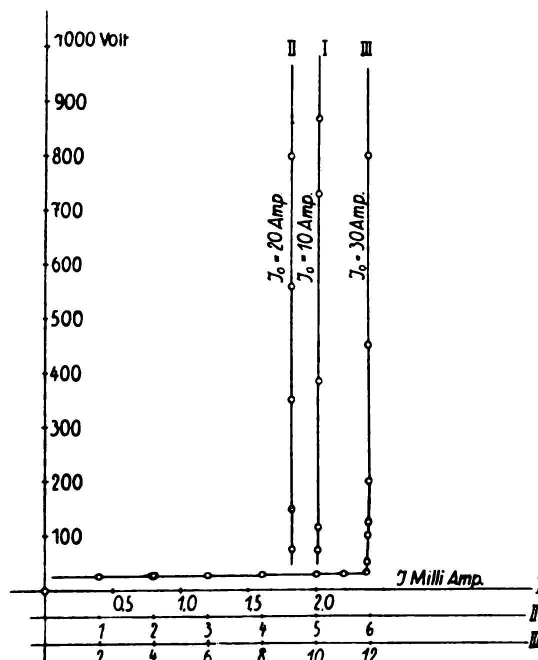


Fig. 8.

für drei verschiedene Sättigungswerte 2,0; 4,6 und 11,9 Milli-Amp. entsprechend den Lichtbogenstromstärken $J_0 = 10$; 20 und 30 Amp. die Konstanz des positiven Ionenstroms dartun. Als Spannungsquelle diente ein Gleichstromaggregat. Bemerkenswert ist, daß der Strom auch bei Spannungen von 6000 Volt noch keine Zunahme zeigte, die auf einen irgendwie wesentlichen Elektronenstrom schließen ließe. Doch waren die Messungen bis zu so hohen Spannungen mit einer Sonde ohne besondere Kühlung nicht mehr zuverlässig durchführbar. Die durch die Kanalstrahlung verursachte Erhitzung wurde zu groß. Bei der größten Röhrenbelastung $J_0 = 30$ Amp. betrug der totale Sondenstrom (Kern plus Schutzring) etwa 0,1 Amp., was bei einer Spannung von $E = 6000$ Volt eine Energiezufuhr von 600 Watt bedeutet. Wir haben uns daher beschränkt auf Messungen bis in die Gegend von $E = 3000$ Volt. Um den störenden Einfluß unvermeidlicher Temperaturänderungen klein zu halten, wurden die einzelnen Meßpunkte möglichst rasch nacheinander aufgenommen und, um die Konstanz des Sättigungsstromes sicher nachweisen zu können, eine Reihenfolge der Meßpunkte gewählt, die hin und her sprang

zwischen hohen und niedrigen Werten der Spannung. In dieser Weise sind die Meßreihen Tabelle I gewonnen worden. In der Meßreihe 1

Tabelle I.

Meßreihe 1. $J_0 = 10{,}0$ Amp.

Nr.	E Volt	J M-Amp.	Strom-änderung Proz.
1	360	2,00	4,5
2	1640	2,09	
3	360	2,00	4,5
4	1640	2,09	
5	360	2,00	4,5
6	1640	2,09	
7	360	2,00	5
8	1640	2,10	
9	320	2,08	1
10	1600	2,10	
11	400	2,00	6
12	1760	2,12	
13	480	2,00	6,5
14	1760	2,13	
15	480	2,00	3
16	1760	2,06	
17	490	2,02	1
18	1800	2,04	
	Im Mittel		4,0 Proz.

Meßreihe 2. $J_0 = 20{,}0$ Amp.

Nr.	E Volt	J M-Amp.	Strom-änderung Proz.
1	560	4,54	0,9
2	2120	4,56	
3	560	4,56	0
4	2120	4,56	
5	560	4,56	— 0,4
6	2120	4,55	
7	560	4,56	— 0,9
8	2120	4,54	
9	1080	4,56	0
10	2720	4,56	
11	1040	4,56	— 0,9
12	2680	4,54	
13	1040	4,56	0,4
14	2680	4,57	
15	1040	4,56	0
16	2680	4,56	
17	1040	4,56	0,4
18	2680	4,57	
	Im Mittel		0,0 Proz.

Meßreihe 3. $J_0 = 19{,}0$ Amp.

Nr.	E Volt	J M-Amp.	Strom-änderung Proz.
1	290	9,67	0,7
2	1730	9,74	
3	330	9,71	0,8
4	2120	9,79	
5	290	9,67	0,4
6	2060	9,71	
7	420	9,67	0,8
8	1890	9,75	
9	270	9,53	0,8
10	1940	9,61	
11	330	9,60	1,4
12	2000	9,73	
	Im Mittel		0,8 Proz.

Meßreihe 4. $J_0 = 30{,}0$ Amp.

Nr.	E Volt	J M-Amp.	Strom-änderung Proz.
1	520	11,86	0,02
2	2920	11,88	
3	520	11,88	0,00
4	2920	11,88	
5	920	12,00	Sonde rot-warm.
6	3520	12,04	
7	920	11,60	
8	3520	11,64	
9	920	11,04	
10	3520	11,60	
11	920	11,20	
12	3520	11,40	

ist der Stromanstieg von 4 Proz. bei 1300 Volt Spannungsänderung relativ am größten. Für diese kleinste Stromdichte ändert sich nach Formel (1) auch die Breite x der Raumladungszone am stärksten, so daß die beobachtete Stromzunahme möglicherweise auf eine Zunahme des positiven Ionenstromes zurückzuführen ist.

Es scheint also, daß Quecksilberionen von 2000 bis 3000 Volt Geschwindigkeit noch keine irgendwie beträchtliche Kathodenstrahlung aus einer Eisenfläche auslösen, nach Tabelle I unterhalb ca. 1 Proz. des auffallenden Ionenstromes. Dagegen trat bei den hohen Spannungen eine starke Zerstäubung des Eisens ein. Die Raumladungszone der Dicke x, innerhalb der nach Langmuir nur positive Ionen sich befinden, zeichnete sich als scharf begrenzter Dunkelraum ab. Es fehlt in ihm die Möglichkeit zur Strahlung emittierenden Rekombination. Daß es sich nicht etwa um einen Crookeschen Dunkelraum handelt, geht daraus hervor, daß der beobachtete Dunkelraum mit wachsender Spannung zunimmt, während der Crookesche Dunkelraum bekanntlich abnimmt.

Solche Messungen sind auch für andere als Quecksilberionen möglich, indem man, um den Quecksilberdampf zu vermeiden, einen Lichtbogen mit Glühkathode in entsprechender Gasatmosphäre brennen läßt. Sie würden erlauben, die zur Erklärung der Glimmentladung wichtige Kathodenstrahlauslösung aus Metallen durch den Stoß verschiedener Arten positiver Ionen zu bestimmen. Die Methode erscheint uns zuverlässiger als die von Badareu[1]) angewandte.

III. Lichtbogenzündung durch Glimmentladung.

1. Wenn man eine nicht gründlich gereinigte Elektrode als Kathode einer Glimmentladung in Betrieb nimmt, so beobachtet man an der Elektrodenoberfläche eine größere oder kleinere Anzahl schnell aufleuchtender und wieder verschwindender Szintillationen[2]), die allmählich seltener werden, bis sie im allgemeinen nach einigen Minuten völlig verschwinden und das Glimmlicht ruhig brennt. Jede dieser Szintillationen ist der Beginn eines elektrischen Lichtbogens und würde in einen solchen ausarten, wenn der strombegrenzende Widerstand

1) Phys. Zeitschr. **25**, 137, 1924. Nach unserem Dafürhalten kann eine eventuelle Elektronenauslösung von 30 Proz. des positiven Ionenstromes, wie sie Badareu für alle Spannungswerte behauptet gemessen zu haben, gefälscht oder vorgetäuscht sein durch Änderung des positiven Ionenstromes mit der Spannung infolge des Durchgriffs der Kathode seiner Röhre durch das Gitter.

2) Es handelt sich offenbar um dieselbe Erscheinung, welche auch Günther-Schultze, Zeitschr. f. Phys. **20**, 11, 1923 und Langmuir, Gen. Electr. Rev. **XXVII**, 8, 1924 beschreiben. Auch die Lichtblitze und Stromstöße, denen Oelkers, Ann. d. Phys. **74**, 705, 709ff., 1924 begegnet ist, dürften nach unsern Erfahrungen auf die Anwesenheit von verunreinigenden Schmirgelteilchen auf der Kathode zurückzuführen sein. Endlich beobachtete auch Lauch, Ann. d. Phys. **74**, 58. 1924 solche Zündungen an den Berührungsstellen von Glimmer und Glas mit der Kathode. Im Konzern von Brown, Boveri & Cie. hat Braband schon im Frühjahr 1922 in einem internen Berichte des Mannheimer Versuchsraumes hingewiesen auf die Bedeutung von Verunreinigungen wie *Na Cl*, Glas, Glimmer, Asbest usw. für die Lichtbogenzündung an der Kathode einer Glimmentladung.

zwischen Spannungsquelle und Entladungsröhre kurzgeschlossen würde. Dieser Zündvorgang soll genauer betrachtet werden.

An einer Metall- oder Kohleelektrode, die rein war oder gründlich gereinigt wurde —, es sind allerdings nur eine Ruß- und einige Metallelektroden genauer untersucht worden — haben wir nie derartige Zündungen feststellen können. Wurde dagegen an eine Stelle einer solchen nicht zündenden Elektrode eine Spur einer geeigneten Substanz gebracht, so traten an dieser Stelle sofort Zündungen auf. Zu besonders lebhaften Zündungen gaben die Alkali-Halogen-Verbindungen Anlaß. Wir beschreiben einige Versuche mit Natriumchlorid.

Auf der Mitte eines kreisförmigen, peinlich gereinigten Platinbleches von 40 mm Durchmesser wurde ein Tropfen verdünnte $NaCl$-Lösung aufgebracht und über der Flamme oder im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende $NaCl$ bildete eine dünne Kruste von einigen Millimetern Durchmesser. Hierauf wurde das Blech B als Kathode auf den Teller T der Entladeröhre Fig. 9 gelegt, wozu es aber nur

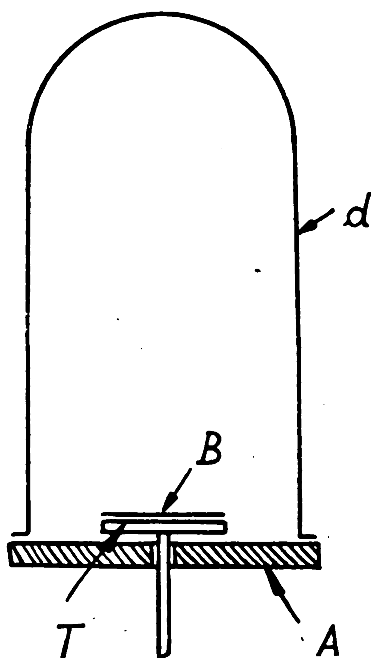


Fig. 9.

mit gereinigter Pinzette angefaßt werden durfte. Der Teller T hatte eine Ausführung mit Glasisolator und Kittstelle durch die Eisenplatte A, die als Anode diente und auf der die Glasglocke G dicht aufgeschliffen war. Anode A und Kathodenteller T waren einander so nahegerückt, daß das negative Glimmlicht nur von der Oberseite des Tellers, wo das Platinblech sich befand, ausgehen konnte. Die Röhre wurde formiert, mehrmals evakuiert und dann trockener, technischer Stickstoff eingefüllt bis auf einen Druck von p Millimeter Hg. Eine vorgeschaltete Elektronenröhre erlaubte, den Glimmstrom, der von A nach dem Blech B ging, von Null allmählich anwachsen zu lassen. Die Spannung an der Entladung, bei der die erste Szintillation beobachtet wurde, konnte an einem statischen Voltmeter abgelesen werden. Nach acht solchen Ablesungen beim selben Gasdruck wurde der Gasinhalt erneuert und die Meßreihe wiederholt. Der Mittelwert aus 16 solchen Einzelmessungen ist in Fig. 10 in

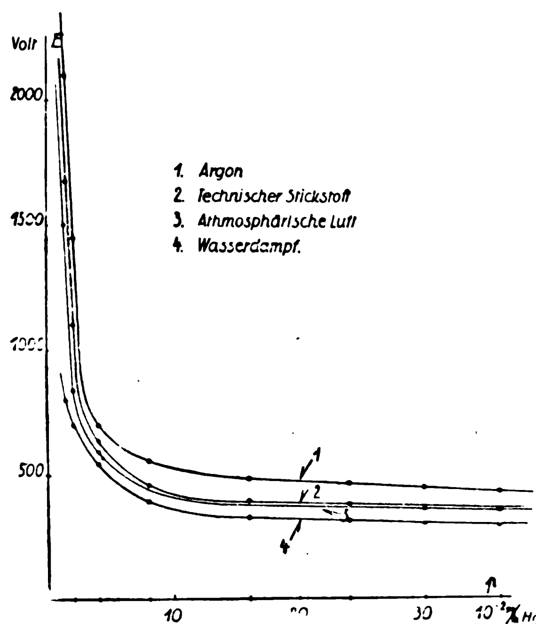


Fig. 10.

Funktion von p aufgetragen. Die Kurve ist gut reproduzierbar. Die Streuung der Einzelmessungen zeigt das folgende Beispiel. Bei einem Gasdruck von 0,36 mm Hg Stickstoff wurden als Einzelwerte der Zündspannung an $NaCl$ gefunden 400; 380; 370; 370; 370; 360; 358; 356 und nach Erneuerung des Gasinhaltes 356; 356; 352; 350; 346; 346; 346; 340 im Mittel also 360 Volt. Die Abnahme der Zündspannung während des Versuchs hat sich bei neuem Präparat regelmäßig gezeigt.

Bemerkenswert ist in Fig. 10 die steile Zunahme der Zündspannung bei gegen Null abnehmendem Gasdruck und der Grenzwert, dem sie sich für große Gasdichten nähert. Die Zündungen finden häufiger am Rand als im Innern des $NaCl$-Flecks statt. Durch viele Zündungen verschwindet allmählich das $NaCl$. Das kann eine einfache Zerstäubung sein.

Versuche von Just und Haber[1]) über Emission langsamer Kathodenstrahlen bei Bildung von Alkali-Halogen-Verbindungen legten nahe, es könnten chemische Reaktionen für den Zündvorgang wesentlich sein. Jedenfalls um einen Vorgang infolge hoher Temperatursteigerung und Richardsoneffekt, wie der Umschlag der Glimmentladung in den Lichtbogen in der Literatur meistens aufgefaßt wird und wie er z. B. bei der Zündung einer Wolfram-Edelgas-Bogenlampe vor sich geht, handelt es sich hier nicht. Dazu sind die auftreffenden Energien, insbesondere bei den kleinen Gasdrucken, zu gering, verglichen allein mit der Energieableitung durch Strahlung. Wenn chemische Reaktionen eine Rolle spielen, so fragt es sich, ob die Natur des Gasinhaltes der Röhre dafür wesentlich ist. Wir haben dafür die Kurve für Stickstoff in Fig. 10 ergänzt durch analoge Messungen bei Entladung in Luft, in Wasserdampf und in technischem Argon mit ca. 2 Proz. Stickstoff. Die Resultate sind ebenfalls in Fig. 10 eingetragen. Der Gasdruck wurde in allen Fällen mit einem Hitzdrahtvakuummeter gemessen unter der Annahme, daß die Wärmeableitungen verschiedener Gase sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten. Die chemische Natur des Gases, in welchem die Entladung vor sich geht, scheint danach für den Zündvorgang nicht wesentlich zu sein. Wir haben infolgedessen die weiteren Versuche alle in Stickstoff ausgeführt.

Es wurden, um den Einfluß der chemischen Natur der Verunreinigung festzustellen, außer einer Anzahl technischer Substanzen leicht verdampfende Elemente, wie Schwefel und eine große Zahl binärer Verbindungen, Kombinationen zwischen den verschiedenen Gruppen von Metallen und Metalloiden des periodischen Systemes zu Zündung auf das Platinblech aufgebracht. In einigen Fällen wurde wieder die Abhängigkeit der Zündspannung vom Gasdruck aufgenommen. Es zeigte sich ausnahmslos ein Verlauf wie Fig. 10, so daß wir uns für die Mehrzahl der Fälle begnügten, festzustellen, ob die betreffende Substanz „zündet" oder nicht. Die untersuchten Substanzen wurden von Kahlbaum als rein bezogen. Soweit sie in Wasser löslich waren, wurden sie wie $NaCl$ auf das Platinblech aufgebracht. Die unlöslichen wurden fein zerstoßen und mit Wasser angeschwemmt.

Die Resultate sind kurz die folgenden. Einzelne chemische Elemente, wie Schwefel und die meisten binären Verbindungen „zünden". Es gibt aber Gruppen von Verbindungen, wie z. B. die Verbindungen des Eisens mit den Metalloiden, bei denen nie eine Zündung beobachtet werden konnte. Einfache Gesichtspunkte, welche die „zündenden" Substanzen zu charakterisieren vermöchten, haben sich aus diesen Versuchen nicht ergeben. Wenn man die Versuche unter eingehender Berücksichtigung chemischer Tatsachen wiederholen würde, so ließen sich aus ihnen vielleicht weitere Schlüsse ziehen. Die Beobachtungen wurden sorgfältig gemacht, aber es zeigten sich oft zusätzliche Erscheinungen, die wir aus Zeitmangel und mit Rücksicht auf das Ziel, das wir im Auge hatten, nicht zu Ende verfolgen konnten, was man unbedingt hätte tun müssen, um ein sicheres Urteil darüber zu gewinnen, welche Gruppen von Substanzen „zünden" und welche nicht. So zeigten z. B. einzelne Verbindungen schon bei schwachen Entladungen Verfärbungen, die Zerfall oder andere chemische Reaktionen vermuten ließen. Bei einigen Verbindungen, die zuerst nicht „zündeten", trat Zündung ein, sobald die Entladung plötzlich eingeschaltet wurde, statt sie allmählich hinaufzusetzen. Beim allmählichen Steigern der Entladung zerfiel offenbar die Verbindung, bevor die Zündspannung erreicht war. Auch haben wir bei unsern Versuchen nicht geachtet auf den Gehalt an Kristallwasser. Wir sehen deshalb davon ab, die Ergebnisse explizite mitzuteilen.

2. Die Zündspannung Z, wie sie Fig. 10 in Abhängigkeit vom Gasdruck zeigt, ist keine einfache Größe. Man kann sich das in folgender Weise veranschaulichen. Die Glimmentladung am Platinblech allein habe die Stromspannungscharakteristik I von Fig. 11; für den Fleck, der gute Ohmsche Leitfähigkeit zeigen möge, gelte aber eine Charakteristik II, die wegen der Kleinheit des Fleckes sehr nahe der Ordinatenachse aufsteigt, aus unbekannten Gründen ein Maximum erreicht, dann in einem labilen Ast in die Lichtbogencharakteristik übergeht, welche für größere Stromstärken zu relativ kleinen Spannungswerten abfällt. Hat die Stromquelle die elektromotorische Kraft E_0 und ist III die Gerade des im Kreise befindlichen Widerstandes, so wird die Entladung am Blech sich entsprechend dem Punkte A', die am Fleck entsprechend A einstellen, vorausgesetzt, daß die Stromstärke im Fleck zunächst zu vernachlässigen ist gegenüber der am Blech. Verkleinert man den Widerstand, so dreht sich III um E_0 und A und A' wandern gegen Z und Z'. Im Moment, wo Z und Z' erreicht werden, tritt Zündung ein, die Entladung am Blech bricht zusammen zugunsten der Entladung am Fleck, und an diesem konzentriert

[1]) Ann. d. Phys. **36**, 308, 1911.

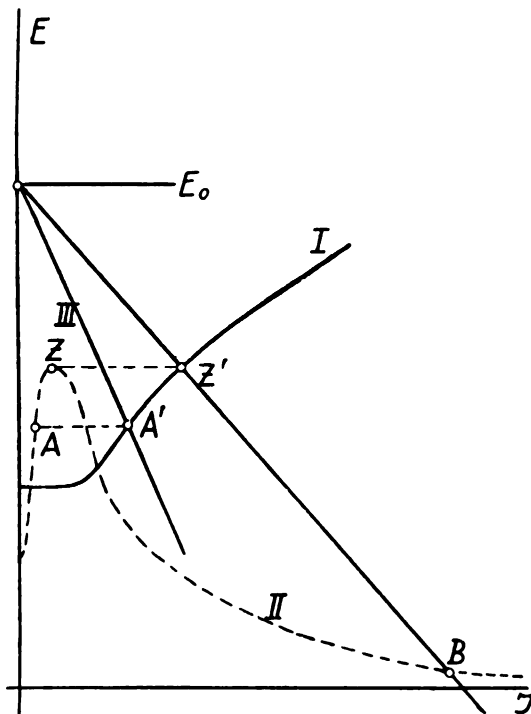


Fig. 11.

sie sich auf die zündende Stelle. Der Widerstand begrenzt die Stromstärke, so daß der Vorgang im Punkte B zum Stehen kommt. Sei es nun, daß die Substanz an der Zündstelle weggefressen wird, oder daß irgend etwas anderes Ursache ist, jedenfalls reißt im allgemeinen der Zündvorgang sofort wieder ab und die normale Glimmentladung stellt sich von neuem ein. Nach einigen Sekunden oder auch früher kann eine neue Zündung erfolgen. Es gibt auch Substanzen, bei denen dauernd ein sehr kleiner Kathodenfleck mit einer Stromstärke von wenigen Milli-Ampère bestehen bleibt, und auf der Substanz herumeilt, wie denn überhaupt die Leuchterscheinungen und Szintillationen bei verschiedenen Substanzen sehr verschieden aussehen können. Was wir als Zündspannung bezeichnet haben, ist offenbar die Spannung, die zum Maximum der Stromspannungscharakteristik II am Fleck gehört. Das soll keine Erklärung des Zündvorganges sein, wir wollten nur darauf hinweisen, daß die Zündspannung in keiner einfachen Beziehung steht zu den Elementarprozessen, welche bei der Zündung eine Rolle spielen.

Um über die Elementarprozesse mehr zu erfahren und ausgehend von der Annahme, daß das Wesentliche des Zündvorganges im Bombardement der „zündenden" Substanz durch positive Ionen besteht, haben wir einen Flecken von $NaCl$ auf die Elektrode F (Fig. 7) des vorigen Abschnittes II aufgebracht. Es sind an diesem Flecken unter der Einwirkung der Kanalstrahlung positiver Quecksilberionen des Lichtbogens in der Röhre C (Fig. 1) ebenfalls Zündungen aufgetreten und zwar zeigt es sich, daß hier die Zündspannung Z mit zunehmendem Ionenstrom p_0 abnimmt, wie das die Kurve von Fig. 12 veranschaulicht. In Entladegefäßen großer Leistung, z. B. Quecksilberdampfgleichrichtern, wo sehr hohe Dichten der positiven Ionenströmung vorkommen, haben wir derartige Zündungen oft schon unter Spannungen von wenigen Volt beobachten können. Vermutlich ist danach die Abnahme der Zündspannung bei zunehmendem Gasdruck in Fig. 10 eine Folge der mit dem Gasdruck zunehmenden

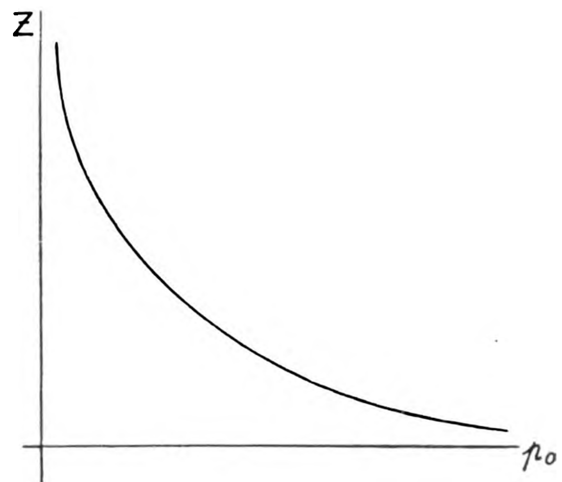


Fig. 12.

den positiven Ionenströmung in der selbständigen Glimmentladung, und der Grenzwert der Zündspannung, der für große Gasdrucke erreicht wird, stimmt überein mit dem normalen Kathodengefälle, unterhalb dem eine selbständige Glimmentladung nicht bestehen kann. Wie ist aber diese Abnahme der Zündspannung mit zunehmender Stromdichte der positiven Ionen zu erklären?

Die aus dem Lichtbogen stammenden positiven Ionen p_0 durchlaufen im Fallraum x die Spannung E und lösen an der auf der Kathode befindlichen Substanz Elektronen aus. Die Elektronen fliegen ebenfalls unter dem Spannungsgefälle E als Kathodenstrahlen von der Kathode weg ins Gas. Wenn die Gasdichte genügend groß ist, so werden sie im Raum vor dem Substanzflecken neue Ionenpaare bilden, so daß die Stromdichte der positiven Ionen von p_0 auf p_0+p_1 anwächst. Die Stromdichte der Kathodenstrahlung läßt sich also schreiben $n=k_0 p_0+k_1 p_1$. Die Faktoren k_0 und k_1 werden bestimmt sein durch die Elektronenaus-

lösung an der betreffenden Substanz, durch die Ionenart und durch eine mittlere Geschwindigkeit, mit der die Ionen auf das Präparat auftreffen. k_1 wird etwas kleiner als k_0 ausfallen, weil die Ionen p_1 nur zum Teil das ganze Spannungsgefälle E werden durchlaufen haben. Anderseits läßt sich der durch die Kathodenstrahlung n hervorgerufene Ionenstrom p_1 ansetzen als $p_1 = Cn$. Der Faktor C wird eine Funktion der Härte der Kathodenstrahlen und der Gasdichte vor dem Fleck sein. Aus diesen Ansätzen folgt die Gesamtstromdichte

$$i = n + p_0 + p_1$$

zu

$$i = p_0 \frac{1 + k_0 + C(k_0 - k_1)}{1 - k_1 C}$$

Dieser Strom i wird über alle Grenzen wachsen, wenn $k_1 C$ sich dem Werte 1 nähert. Analog wie bei der Townsendschen Theorie des Funkenpotentials ist das Verschwinden des Nenners, $k_1 C = 1$ die Bedingung für die Zündspannung Z. Aus ihr muß man verstehen können, wieso mit wachsendem p_0, wie es Fig. 12 veranschaulicht, Z abnimmt. Beide Faktoren k_1 und C und damit auch ihr Produkt werden zunehmen, wenn die Spannung E von Null bis zur Zündspannung Z anwächst. Denn die Elektronenauslösung (Faktor k_1) wird bei höherer Spannung ausgiebiger sein und ferner wird die durch die Kathodenstrahlung im Gas gebildete Ionenzahl (Faktor C) bei konstant bleibender Gasdichte mit der Strahlenhärte zunehmen, um so mehr, als gleichzeitig die Breite x des Dunkelraumes sich vergrößert. Daraus und aus dem Verlauf (Fig. 12) folgt also, daß $k_1 C$ auch mit der Ionendichte p_0 zunehmen muß. Das könnte so zustande kommen, daß die Elektronenauslösung k_1 bei größerer Stromdichte p_0 leichter vor sich geht infolge mehrfacher Stöße. Bei $p_0 = 1{,}6$ Milli-Amp./cm², wo nach unseren Messungen die Zündspannung stark abnimmt, wird ein Atom der Elektrodenoberfläche im Mittel jede Sekunde einmal durch ein positives Ion getroffen. Das sind zu große Zeitabstände, um an die Wirkung mehrfacher Stöße zu denken. Wahrscheinlicher ist, daß C mit p_0 zunimmt, weil die „zündende" Substanz unter dem Bombardement der positiven Ionen Gase abgibt, welche die Gasdichte unmittelbar vor dem Präparat hinaufsetzen. Die freie Weglänge für die Elektronen wird so relativ zur Breite x des Dunkelraumes kleiner und der Faktor C nimmt stark zu, da er etwa exponentiell mit der Anzahl Weglängen über x wachsen muß. Wenn diese Gasabgabe stattfindet, dann muß sie aber auch durch die Zunahme der Spannung E angeregt werden, denn es ist anzunehmen, daß sie, solange p_1 klein gegen p_0 ist, von der auftreffenden Energie $p_0 E$ abhängt. Diese Art der Änderung mit E wird bei gutem Vakuum in der Röhre vermutlich stärker sein, als die oben erwähnte Zunahme von C mit der Härte der Kathodenstrahlung und mit der Breite x des Dunkelraumes. Wenn dem so ist, so müßte die Kurve (Fig. 12) sich in erster Näherung durch „zugeführte Energie = Konst.", also eine gleichseitige Hyperbel $p_0 Z =$ Konst. darstellen lassen. An diesem Resultat änderte sich nichts, wenn noch dazu käme, daß die einfallende Energie $p_0 E$ chemische Reaktionen unterhält, welche Elektronenemission nach Just und Haber zur Folge hätten. Wie genau $p_0 Z =$ Konst. stimmt, ist noch nicht nachgeprüft. Der Betrachtung ist beizufügen, daß der Strom bei der Zündung deswegen nicht unendlich wird, weil mit dem Anwachsen von i gleichzeitig die Breite x des Dunkelraumes abnimmt. Sobald x vergleichbar wird mit der freien Weglänge der wegdampfenden Gase, so werden die für den Strom p_1 wirksamen Ionisierungsstöße an Zahl abnehmen. Unter diesem der weiteren Stromzunahme entgegenwirkenden Einfluß stellt sich die für den Kathodenfleck des stationären Lichtbogens charakteristische Stromdichte ein.

Eine Komplikation, die aber am Wesen der hier skizzierten Auffassung nichts ändert, tritt ein, wenn der auf die Kathode aufgebrachte Substanzfleck nicht leitet — wie z. B. Schwefel oder Glas oder Glimmer in kaltem Zustand — aber in inniger Berührung mit dem Kathodenmetall steht. Die Zündungen beschränken sich dann auf solche Berührungsstellen, an denen wegen der seitlichen Streuung der nach dem Metall zu gerichteten positiven Ionenströmung ähnliche der Gas- und Elektronenabgabe günstige Verhältnisse bestehen, wie wir sie der Einfachheit halber homogen für die ganze Oberfläche des leitend vorausgesetzten Fleckes angenommen haben.

Nach diesen Ausführungen muß also eine Substanz bei um so geringerer Anregung „zünden", je leichter sie unter dem Bombardement positiver Ionen einerseits Elektronen, anderseits Gase oder Dämpfe abgibt. Die Bestätigung dieser Auffassung im einzelnen steht noch aus.

An einem $NaCl$-Fleck beobachteten wir Lichtbogenzündungen unter dem Einfluß einer Stromdichte von positiven Quecksilberionen $p_0 = 5$ Milli-Amp./cm² und einer Spannung $Z = 100$ Volt. Das entspricht einer Energiezufuhr von $p_0 Z = 0{,}5$ Watt/cm². Das ist eine außerordentlich kleine Anregung, etwa verglichen mit den Verhältnissen im Kathodenfleck des

stationären Lichtbogens von reinen Metallelektroden. Denn bei Quecksilber, wo wir mit einem Kathodengefälle von ca. 11 Volt (Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes) und nach Angaben von Günther-Schultze mit einer Stromdichte von 4000 Amp./cm² rechnen können, werden pro cm² ca. 44000 Watt zugeführt. Bei Metallen ist die hohe Temperatur des Kathodenfleckes unerläßlich für die zu einem Lichtbogen nötige Elektronenemission und Dampfentwicklung. Bei den „zündenden" Substanzen, Elementen und chemischen Verbindungen genügen viel schwächere Einwirkungen, und es können möglicherweise chemische Reaktionen an Gasabgabe und Elektronenemission beteiligt sein.

(Eingegangen am 10. Dezember 1924.)

Das elektrische Feld der Ionen und die Neutralsalzwirkung.

Von P. Debye und J. Mc Aulay.

Die starken Elektrolyte sind nicht allein dadurch ausgezeichnet, daß sie charakteristische Abweichungen von den klassischen Gesetzen zeigen, wenn sie allein in der Lösung vorhanden sind, sie rufen überdies einen Komplex interessanter Erscheinungen in dem Verhalten von Nichtelektrolyten hervor, welche der Elektrolytlösung zugesetzt werden. Das, was die Besonderheiten bei den starken Elektrolyten bedingt, ist die große Anhäufung von freien elektrischen Ladungen infolge ihrer praktisch vollständigen Dissoziation. Deshalb möchten wir im folgenden einen Versuch unternehmen, die zuletzt genannten Erscheinungen, welche unter dem Sammelnamen „Neutralsalzwirkung" bekannt sind, zunächst qualitativ und daran anschließend quantitativ zu verstehen, als Folge der von den Ionen ausgehenden Coulombschen Kräfte.

Beschränken wir uns zunächst auf Gleichgewichtszustände, so äußert sich die Neutralsalzwirkung in zwei verschiedenen Typen. Ihre Unterscheidung wird je nach dem Charakter der untersuchten Reaktion vorgenommen. Zum ersten Typus gehören allgemein die Erscheinungen, bei denen das Lösungsmittel, zum zweiten jene, bei denen die gelöste Substanz Änderungen der Konzentration erfährt. Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw. gehören also in das zuerst genannte; Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsbeeinflussung, elektromotorische Kraft usw. in das zweite Erscheinungsgebiet[1]).

Eine Erscheinung des ersten Typus ist die zuerst von Tammann[1]) und von Abegg[2]) gefundene gegenseitige Beeinflussung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt bei Beobachtungen über Gefrierpunktserniedrigung. Angenommen habe man a) eine Lösung der Konzentration γ Mol im Liter eines Nichtelektrolyten und beobachte dafür die Gefrierpunktserniedrigung Δ_N. Man habe weiter b) in einer zweiten Beobachtung festgestellt, daß eine Lösung mit γ' Mol im Liter eines (starken) Elektrolyten eine Gefrierpunktserniedrigung Δ_E ergibt. Nun macht man c) ein drittes Experiment, bei dem man γ Mol des Nichtelektrolyten und γ' Mol des Elektrolyten zugleich gelöst hat, so daß wieder ein Liter Lösung entsteht und beobachtet nunmehr eine Gefrierpunktserniedrigung Δ. Es zeigt sich dann, daß meistens die Erniedrigung Δ größer ist als die Summe $\Delta_N + \Delta_E$.

Zum zweiten Typus gehört der bekannte Aussalzeffekt: die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten wird meistens durch Zusatz eines (starken) Elektrolyten vermindert.

Beide Erscheinungen sind vom thermodynamischen Standpunkte aus eng verknüpft, und es wird genügen eine Beobachtung von einem Typus zu verstehen, um die andern daran ableiten zu können. Das muß zugleich die Forderung sein, die man an eine zutreffende Erklärung von vornherein zu stellen hat. Am anschaulichsten läßt sich die Neutralsalzwirkung deuten für den osmotischen Druck; wir wollen deshalb diskutieren, warum z. B. der osmotische Druck eines Gemisches von Zucker und Salz größer ist als die Summe der osmotischen Drucke von gleichen Mengen Zucker und Salz allein. Dabei wollen wir uns von vornherein beschränken auf verdünnte Lösungen, um bei der beabsichtigten qualitativen Diskussion den Zusatzbetrachtungen von sekundärer Bedeutung aus dem Wege zu gehen, welche bei höheren Konzentrationen mitberücksichtigt werden müssen.

Man denke sich die Lösung von Zucker und Salz auf eine gewisse Konzentration gebracht mit Hilfe eines für die beiden gelösten Molekülarten undurchlässigen, für Wasser durchlässigen Stempels. Dann schiebe man den Stempel etwas weiter vor, so daß das Volumen um dV geändert wird; die Arbeit ist dann $-PdV$, wenn P der osmotische Druck ist. Achtet man nun nicht auf die Ladung der Ionen, so wird

$$P = P_N + P_E$$

1) Eine ausgezeichnete, allerdings heute naturgemäß etwas veraltete Zusammenfassung gibt die Monographie von V. Rothmund: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907 im Handbuch der angewandten physikal. Chemie, herausgegeben v. G. Bredig, Bd. 7.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 108, 1892.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 259, 1893.

zu setzen sein, wenn P_N, bzw. P_E die osmotischen Drucke sind, welche der Nichtelektrolyt, bzw. der Elektrolyt ausüben würden, wenn sie allein vorhanden wären. Infolge seiner Ladung ist aber jedes Ion des Elektrolyten von einem elektrischen Felde umgeben, welches einen gewissen Energieinhalt hat, der sich in bekannter Weise für die Volumeneinheit in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D berechnet zu

$$\frac{DE^2}{8\pi} \text{ oder } \frac{(DE)^2}{8\pi D},$$

wenn die in dem Volumelement herrschende Feldstärke gleich E ist. Da bei dem betrachteten Prozeß die Ladung der Ionen erhalten bleibt und nach den Grundgesetzen der Elektrostatik die dielektrische Verschiebung DE der Ladung proportional ist, also ebenfalls konstant bleibt, so ist bei der Bewegung des Stempels eine zusätzliche Arbeitsleistung dann nötig, wenn durch die mit dem Vorschieben des Stempels verknüpfte Konzentrationsvermehrung eine Verminderung der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen wird. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß die meisten Nichtelektrolyte bei ihrer Auflösung in Wasser die Dielektrizitätskonstante desselben erniedrigen. Man wird deshalb den Versuch unternehmen dürfen, die gegenseitige Wirkung von Elektrolyt und Nichtelektrolyt, die sich vielfach als eine Erhöhung des osmotischen Druckes äußert, auf Rechnung der Arbeit zu setzen, welche die Vermehrung der elektrischen Energie des Ionenfeldes beansprucht.

Geht man nun zu den Erscheinungen vom zweiten Typus über, so kann man z. B. von dem Aussalzeffekt in unmittelbarem Anschluß an das Obige das folgende Bild entwerfen. Da die Mischung von Nichtelektrolyt und Wasser mit einer Änderung der Dielektrizitätskonstante verknüpft ist, so wird in einem räumlich veränderlichen elektrischen Felde das Mischungsverhältnis nicht unabhängig sein von der Feldstärke, welcher der in Betracht gezogene Bereich der Mischung ausgesetzt ist. Erzeugen wir nun durch Zusatz von Ionen zusätzliche elektrische Felder von erheblicher Stärke, so wird eine solche Entmischung stattfinden, daß die Dielektrizitätskonstante erhöht wird und das bedeutet in den meisten Fällen ein Aussalzen des Nichtelektrolyten, da dieser, wie schon erwähnt, die Dielektrizitatskonstante meistens heruntersetzt. Weniger genau kann man das auch so ausdrücken: überall wo zusätzliche elektrische Felder erzeugt werden, also insbesondere in der Nähe der Ionen häufen sich die Moleküle größerer Polarisationsfähigkeit auf Kosten derjenigen mit geringerer Polarisationsfähigkeit an, ähnlich wie in unserer Atmosphäre unter der Einwirkung der Schwerkraft die Gase mit schweren Molekülen in der Nähe der Erdoberfläche angehäuft sind.

Wie diese qualitativen und unvollständigen Überlegungen dartun, wird der Zweck der folgenden Auseinandersetzungen der sein, die Neutralsalzwirkung in Beziehung zu setzen zu den bei der Auflösung des Nichtelektrolyten auftretenden Änderungen der Dielektrizitätskonstanten. Es muß in diesem Zusammenhange gleich bemerkt werden, daß Fälle, wenn auch offenbar praktisch sehr vereinzelt, vorkommen werden, bei denen die Dielektrizitätskonstante in der umgekehrten Richtung, als oben angenommen, beeinflußt wird. Besteht der vermutete Zusammenhang, dann müssen also in diesen Ausnahmefällen die Erscheinungen mit dem umgekehrten Vorzeichen auftreten. So z. B. wird dann der osmotische Druck der Mischung kleiner sein, als die Summe der osmotischen Drucke der Einzellösungen und der Nichtelektrolyt wird nicht ausgesalzen, sondern zeigt in der Elektrolytlösung eine erhöhte Löslichkeit.

Über die Zulässigkeit der obigen Anregung kann nur dadurch entschieden werden, daß man ihre Konsequenzen quantitativ verfolgt und zusieht, ob die einzuführenden Molekularkonstanten wirklich in die von vornherein bekannte Größenordnung hineinpassen. In der Form, in welcher wir im folgenden die Theorie vorlegen werden, spielt die Größe der Ionen die wesentliche Rolle und es wird sich in der Tat zeigen, daß Ionenradien von der richtigen Größenordnung 10^{-8} cm gefordert werden müssen, wenn die Effekte quantitativ dargestellt werden sollen. Es sei an dieser Stelle noch hervorgehoben, daß die Charakterisierung der Lösung mittels der makroskopisch beobachtbaren Dielektrizitätskonstanten nicht viel mehr als ein Notbehelf ist an Stelle einer noch zu schaffenden, wirklich molekularen Theorie der Vorgänge. Die große Einfachheit, welche indessen durch das zu befolgende Verfahren herbeigeführt wird, ohne daß zugleich, wie es scheint, eine unzulässige Verwischung der charakteristischen Gesichtspunkte auftritt, möge die Form der Darstellung entschuldigen.

Es wird so vorgegangen werden, daß, in Analogie mit früheren Überlegungen, die Zusatzarbeit elektrischer Art berechnet wird, welche die Änderung an dem klassischen Ausdruck für die freie Energie der Lösung darstellt. Der verbesserte Ausdruck für die freie Energie gibt dann nach allgemeinen Regeln die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Lösungsgenossen. Es wird sich z. B. zeigen, daß im gewöhnlichen Falle (der Verminderung der Dielektrizitätskonstanten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten) in der Mischung eine erhöhte Aktivität des Nichtelektrolyten

folgt, was nur eine andere Ausdruckweise für die Existenz eines Aussalzeffektes ist. Gleichgewicht mit dem Bodenkörper besteht nämlich dann, wenn bei gegebener Temperatur die Aktivität des gelösten Körpers einen bestimmten Wert hat. Da aber die Aktivität gleich dem Produkte von Aktivitätskoeffizient und Konzentration ist, so bedeutet eine Vergrößerung jenes Koeffizienten verminderte Löslichkeit.

Obwohl es im folgenden vermieden wird, andere als Gleichgewichtszustände zu untersuchen und selbst diese nur mit Bezug auf den von Tammann gefundenen Effekt einigermaßen ausführlich diskutiert werden, möge doch eine Bemerkung über die Reaktionsgeschwindigkeit hier Platz finden.

Bekanntlich wurde von F. Spohr[1]) und S. Arrhenius[2]) gefunden, daß z. B. die Inversionsgeschwindigkeit von Zucker, welche bei kleinen Konzentrationen der Säure (die die Inversion katalytisch bewirkt) der H-Ionenkonzentration derselben proportional ist, bei höheren Konzentrationen stärker zunimmt. Weiter tritt ein ähnlicher von Arrhenius gefundener Effekt auf, falls bei konstanter Säurekonzentration Neutralsalze zugefügt werden. Setzt man z. B. KNO_3 zu, während die Inversion durch HNO_3 bewirkt wird, so würde man im Sinne der gangbaren Anschauung erwarten, daß die Dissoziation der Salpetersäure zurückgedrängt wird, somit die Zahl der H-Ionen vermindert und deshalb auch die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird. Das Gegenteil ist der Fall. Überdies wirkten andere Salze ohne gemeinsames Ion vollkommen ähnlich[3]). Nun werden die oben angedeuteten Überlegungen alle ausgeführt werden unter der Annahme, daß die in Frage kommenden Elektrolyte praktisch vollkommen dissoziiert sind. Von einer Verminderung der H-Ionenkonzentration im obigen Falle kann also zunächst nicht mehr die Rede sein. Aber außerdem folgerten wir, daß die Aktivität des Zuckers durch den Elektrolytzusatz vergrößert wird. Ist es nun gestattet im Sinne von Brönsted[4]) und Bjerrum[5]) zu behaupten, daß die Inversionsgeschwindigkeit nicht der Konzentration, sondern der Aktivität des Zuckers proportional ist, so wird damit gerade das auffällige experimentelle Resultat theoretisch gefordert.

1) F. Spohr, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 194, 1888.
2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 110, 1887; **4**, 240, 1889.
3) Eine ausführlichere Auseinandersetzung der Sachlage findet man z. B. von S. Arrhenius selbst in seinen Conférences sur quelques problèmes actuels de la chimie physique et cosmique, S. 52ff. Paris 1923.
4) J. N. Brönsted, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 169, 1922.
5) N. Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 82, 1924.

§ 1. Osmotischer Druck und Aktivität in verdünnten Gemischen.

Um den Zusatz zur freien Energie zu finden, welcher durch die Ionenladungen bedingt ist, wurde früher das folgende Verfahren benutzt[1]). Man entfernt die Ionenladungen in der durch Wasserzusatz unendlich verdünnten Lösung und führt sie wieder auf die Ionen zurück in der Lösung der vorgegebenen Konzentration. Die zur Ausführung dieses gedachten Prozesses aufzuwendende Arbeit W ist der gesuchte Zusatz. Sind nun in der Lösung $N_1 \dots N_i \dots N_s$ Ionen der Sorten $1 \dots i \dots s$ mit den Ladungen $e_1 \dots e_i \dots e_s$ vorhanden, so folgt nach den Angaben der oben angeführten Notiz für jene Arbeit W der folgende Ausdruck

$$W = -\sum N_i \frac{e_i^2}{2D_0 a_i} + \sum N_i \frac{e_i^2}{2D a_i} - \sum N_i e_i^2 \frac{\varkappa}{3D}. \qquad (1)$$

Dabei ist jedes Ion irgendeiner Sorte i als Kugel vom Radius a_i betrachtet, welchem zuerst in reinem Wasser von der Dielektrizitätskonstanten D_0 seine Ladung genommen wird und das später in der auf die vorgeschriebene Konzentration gebrachten Lösung von der Dielektrizitätskonstanten D seine Ladung wieder erhält[2]). Das dritte Glied im Ausdrucke (1) mißt die Arbeit, welche gegen die Kräfte zu leisten ist, die die Ionen aufeinander ausüben. Es gibt diesen Arbeitsbetrag nur in erster Näherung, wie das ausführlich in der oben zitierten Notiz auseinandergesetzt ist. Die Größe $\varkappa$ ist die reziproke Dicke der Ionenatmosphäre und wird definiert durch den Ansatz

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum n_j e_j^2, \qquad (2)$$

in welchem $n_1 \dots n_j \dots n_s$ die Anzahl Ionen der Sorten $1 \dots j \dots s$ im cm³ bedeuten.

Indem wir uns auch weiterhin durchweg mit einer ersten Näherung begnügen, wird es möglich sein, die Dielektrizitätskonstante D der Mischung durch eine lineare Interpolationsformel

$$D = D_0 [1 - \alpha n - \beta n'] \qquad (3)$$

darzustellen. In dieser Formel bedeutet n bzw. n' die Anzahl Moleküle des Nichtelektrolyten, bzw. die Anzahl Moleküle des Elektrolyten, je für 1 cm³ gerechnet, während α und β zwei dem Experiment zu entnehmende Konstanten sind. Wir haben in der Darstellung für D die Konstanten α und β mit dem negativen Zeichen

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.
2) Das gleiche Bild der Ionenkugel wurde schon von M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920 benutzt, um die Hydratationswärme zur Größe der Ionen in Beziehung zu setzen.

versehen, weil der reguläre Fall erfahrungsgemäß der ist, daß durch einen Zusatz die Dielektrizitätskonstante erniedrigt wird. Für die Nichtelektrolyte ist das nie bestritten worden, für die Elektrolyte dagegen sind die bisherigen Experimente vielleicht nicht ausreichend, um die bestimmte Behauptung aussprechen zu können, obwohl neuere Experimente in diesem Sinne zu entscheiden scheinen. Indessen wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß die Konstante β für unsere Zwecke in erster Näherung keine Rolle spielt. Wir möchten deshalb für die Diskussion der Verhältnisse in reinen Elektrolytlösungen verweisen auf eine demnächst erscheinende Arbeit von E. Hückel, in welcher die betreffende Fragestellung ausführlich erläutert wird, und die Theorie nicht nur in erster Näherung wie in unserm Falle, ausgeführt ist.

Entwickelt man nun im zweiten Gliede von (1) $1/D$ nach Potenzen von n und n', behält nur das erste Glied dieser Entwicklung bei und ersetzt im dritten Korrektionsgliede D durch den Wert D_0 für reines Wasser, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} W = \alpha n \sum N_i \frac{e_i^2}{2D_0 a_i} + \beta n' \sum N_i \frac{e_i^2}{2D_0 a_i} - \\ - \sum N_i \frac{e_i^2 \varkappa_0}{3D_0}, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

mit

$$\varkappa_0^2 = \frac{4\pi}{D_0 k T} \sum n_i e_i^2. \quad (4')$$

a) Wir wollen nun den gefundenen Ausdruck (4) für W zunächst benutzen, um die Verbesserungen an der osmotischen Zustandsgleichung kennen zu lernen. In der mehrfach erwähnten Notiz wurde gezeigt, daß der osmotische Druck P erhalten wird, indem man zum klassischen Ausdruck $\overline{P}$ den Zusatz $-\partial W/\partial V$ addiert, wobei V das Volumen der Lösung ist, welches mittels eines halbdurchlässigen Stempels um dV geändert gedacht ist. Die ersten beiden Glieder von (4) hängen von V ab, da

$$n = \frac{N}{V} \text{ und } n' = \frac{N'}{V}$$

zu setzen ist, wenn N bzw. N' die Molekülzahlen des in der ganzen Lösung vorhandenen Nichtelektrolyten, bzw. Elektrolyten bedeuten. Das dritte Glied von (4) hängt vom Volumen ab, da $\varkappa_0$ durch (4') definiert ist und

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

gesetzt werden muß. Beachtet man das, so folgt leicht

$$\frac{\partial \varkappa_0}{\partial V} = -\frac{\varkappa_0}{2V}$$

und man findet im ganzen

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\partial W}{\partial V} = \alpha n \sum \frac{n_i e_i^2}{2D_0 a_i} + \\ + \beta n' \sum \frac{n_i e_i^2}{2D_0 a_i} - \sum \frac{n_i e_i^2 \varkappa_0}{6D_0}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Andrerseits ist der klassische Ausdruck für den osmotischen Druck

$$\overline{P} = nkT + \sum n_i kT; \quad (5')$$

die Summe von (5) und (5') gibt den wirklichen osmotischen Druck P in der hier beabsichtigten Näherung.

Ein Molekül des Elektrolyten zerfalle in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$-Ionen der Sorten $1 \ldots i \ldots s$, mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$, dann ist $n_i = \nu_i n'$ und $e_i = z_i \varepsilon$ zu setzen, wobei ε die Elementarladung bedeutet. Führen wir diese auch in den vorhergehenden Publikationen benutzten Bezeichnungen ein, so folgt nach Addition von (5) und (5')

$$\begin{aligned} P = nkT + \nu n' kT \Big[1 - \varkappa_0 \frac{\varepsilon^2}{6D_0 kT} \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} + \\ + \beta n' \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT} \frac{1}{\nu} \sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i} \Big] + \\ + \alpha n \nu n' \frac{\varepsilon^2}{2D_0} \frac{1}{\nu} \sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i}. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Größe ν ist eine Abkürzung für

$$\nu = \nu_1 + \ldots + \nu_i + \ldots \nu_s,$$

und bedeutet also die Gesamtzahl der Ionen, in welche ein Molekül des Elektrolyten auseinanderfällt. Der für den osmotischen Druck gefundene Ausdruck (6) kann nun folgendermaßen interpretiert werden. P setzt sich zusammen aus 3 Bestandteilen; der erste Bestandteil ist der osmotische Druck P_N, den der Nichtelektrolyt erzeugen würde, falls er allein in der Lösung vorhanden wäre. Der zweite Bestandteil ist der osmotische Druck P_E, den die $\nu n'$-Ionen des Elektrolyten erzeugen würden, falls nur letztere allein anwesend wären. Diese beiden Glieder in (6) sind aufzufassen als Anfänge von Reihenentwicklungen zur Darstellung von P_N, bzw. P_E. Zu diesen Einzeldrucken kommt nun aber noch ein drittes Glied hinzu, welches wir mit p bezeichnen wollen, so daß

$$P = P_N + P_E + p \quad (7)$$

wird, wonach sich für p der Wert

$$p = \alpha n \nu n' \frac{\varepsilon^2}{2D_0} \frac{1}{\nu} \sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i} \quad (8)$$

ergibt. Auch diese Darstellung für p ist, unserer ganzen Behandlung der Ansätze entsprechend, wieder nur aufzufassen als das erste Glied einer Reihenentwicklung; es kann also nicht mehr er-

wartet werden, als daß der Ausdruck (8) das Grenzgesetz für die anomale Änderung des osmotischen Druckes darstellt.

Wir wollen das Resultat noch in eine etwas übersichtlichere Form kleiden, indem wir erstens durch den Ansatz

$$\sum \frac{\nu_i z_i^2}{a_i} = \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{a} \tag{9}$$

einen mittleren Radius a einführen und zweitens den gefundenen Wert von p vergleichen mit dem gesamten, nach der klassischen Berechnung folgenden osmotischen Druck $\overline{P}$, welcher bekanntlich durch die Formel

$$\overline{P} = nkT + \nu n' kT \tag{10}$$

dargestellt wird. Es ergibt sich dann für das Verhältnis $p/\overline{P}$ das Resultat

$$\frac{p}{\overline{P}} = \alpha \frac{n \nu n'}{n + \nu n'} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu} \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T}, \tag{11}$$

d. h. das Verhältnis $p/\overline{P}$ ist proportional dem Quotienten des Produktes der Konzentrationen der beiden Bestandteile und deren Summe, proportional einem Wertigkeitsfaktor $\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}$, proportional dem Verhältnis der elektrischen Energie $\varepsilon^2/2 D_0 a$ des mittleren Ions zur thermischen Energie kT und schließlich proportional der Konstanten α, welche gemäß dem Ansatze (3) mißt, wie stark die Dielektrizitätskonstante des Wassers durch Zusatz des Nichtelektrolyten geändert wird. Von dem Vorzeichen von α hängt es ab, ob sich nach der vorgelegten Theorie eine anomale Vermehrung oder Verminderung des osmotischen Druckes ergibt. Ist α positiv, d. h. wird die Dielektrizitätskonstante durch den Zusatz des Nichtelektrolyten vermindert, so ist die anomale Druckänderung p positiv, in Übereinstimmung mit der qualitativen Überlegung in der Einleitung.

b) Zweitens soll der Ausdruck (4) für die Zusatzarbeit W dazu benutzt werden, um die Beeinflussung der Aktivität des Nichtelektrolyten durch den gleichzeitig anwesenden Elektrolyten zu berechnen. Das Verfahren ist in allgemeiner Form vorgeschrieben nach den Ausführungen in der öfters schon zitierten Notiz. Dort wurden zunächst die Aktivitätspotentiale h_i folgendermaßen definiert. Ist der Zusatz W zu schreiben in der Form

$$W = \Sigma N_i w_i,$$

so soll

$$\log h_i = \frac{w_i}{kT}$$

gesetzt werden. Mit Rücksicht auf den in Gleichung (4) angegebenen Ausdruck von W, ist also

$$\left.\begin{aligned} \log h_i = \alpha n \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} + \\ + \beta n' \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} - \frac{e_i^2 \varkappa_0}{3 D_0 k T}; \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

das Aktivitätspotential des Nichtelektrolyten ist demnach gleich 1, und nur das Aktivitätspotential der Ionen ist von 1 verschieden.

Für irgendeinen Bestandteil i findet man nach den allgemeinen Ausführungen der zitierten Notiz den Aktivitätskoeffizienten f_i durch Berechnung des folgenden Differentiationsprozesses

$$\log f_i = \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i}. \tag{13}$$

Bezeichnet man nun die auf den Nichtelektrolyten bezogenen Größen durch Buchstaben ohne Index, so wurde eben festgestellt, dad $h = 1$, d. h. $\log h = 0$ ist. Wieder ist unter der Summe in (13) nach der Molekülzahl N des Nichtelektrolyten zu differenzieren und diese kommt in (12) nur im ersten Gliede dieses Ausdruckes als $n = \frac{N}{V}$ vor. Beachtet man das, so ergibt sich ohne weiteres für den natürlichen Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Nichtelektrolyten die Darstellung:

$$\log f = \alpha \sum \frac{n_j e_j^2}{2 D_0 a_j k T}, \tag{14}$$

was auch unter Einführung des mittleren Radius a nach (9) und bei Ersetzung von e_j durch $z_j \varepsilon$ auf die Form

$$\log f = \alpha \nu n' \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu} \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T} \tag{14'}$$

gebracht werden kann[1]).

Der Aktivitätskoeffizient ist der Faktor, mit dem die tatsächliche Konzentration im Massenwirkungsgesetz zu multiplizieren ist, um die wirksame Konzentration oder Aktivität zu erhalten. Der Ausdruck (14) zeigt demnach, daß durch einen Elektrolytzusatz die Aktivität des Nichtelektrolyten in erster Näherung proportional der Zahl der zugesetzten Ionen vermehrt wird, so lange α positiv ist, d. h. falls nach (3) der Zusatz des Nichtelektrolyten zum Lösungsmittel eine Verminderung der Dielektrizitätskonstanten hervorruft. Da aber z. B. für das Lösungsgleichgewicht mit dem Bodenkörper die Aktivität maßgebend ist, hat die Erhöhung der Aktivität die Bedeutung, daß schon eine kleinere Konzentration ausreicht, um das Lösungsgleichgewicht

1) In (14') ist wieder als Summationsindex i an Stelle von j benutzt.

zu unterhalten und das heißt, daß der Nichtelektrolyt ausgesalzen wird. Ist seine Löslichkeit vor dem Elektrolytzusatz L_0 und nach dem Zusatze L, so gilt das Gesetz

$$\frac{L}{L_0}=\frac{1}{f},$$

wonach unter Benutzung von (14') das Grenzgesetz für die Neutralsalzwirkung gemäß der Theorie folgt.

§ 2. Vergleich mit der Erfahrung über die Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen.

Um festzustellen, ob die berechneten Formeln den Salzeffekt darzustellen vermögen, sollen im folgenden einige Beobachtungen über Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen von Zucker und verschiedenen Elektrolyten im Sinne der vorgeschlagenen Theorie verwertet werden. Die Zahlen wurden bestimmt von Rivett[1]). Die Rechnungsmethode sei erläutert an Hand von Zahlen, welche für Mischungen von Rohrzucker und KCl erhalten wurden. In Tabelle I sind in den ersten zwei Kolonnen die Konzentrationen γ', bzw. γ in Mol per Liter für den Elektrolyten, bzw. den Nichtelektrolyten eingetragen, wie sie jeweilig in den Mischungen vorhanden waren. Dann wurde, wie in der Einleitung, die in der Mischung beobachtete Gefrierpunktserniedrigung mit Δ, die entsprechende Größe für den Elektrolyten allein mit Δ_E und für den Nichtelektrolyten allein mit Δ_N bezeichnet. Aus den beobachteten Zahlen für diese drei Größen wurde jeweilig die Differenz

$$\delta=\Delta-(\Delta_E+\Delta_N)$$

gebildet und in der dritten Kolonne der Tabelle I eingetragen. δ ist stets positiv, so wie es auch Tammann ursprünglich gefunden hat. Nunmehr wurde die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung berechnet nach dem klassischen van't Hoffschen Gesetz und mit $\overline{\Delta}$ bezeichnet in die vierte Kolonne eingetragen. Die fünfte Kolonne enthält die Verhältniszahl $\delta/\overline{\Delta}$, welche ohne weiteres der im vorigen § 1 erhaltenen Verhältniszahl $p/\overline{P}$ gleichgesetzt werden kann. Es soll also nach (11) gelten

$$\frac{\delta}{\overline{\Delta}}=\frac{p}{\overline{P}}=\alpha\frac{n\nu n'}{n+\nu n'}\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\nu}\frac{\varepsilon^2}{2D_0 a k T} \qquad (15)$$

in der Grenze für kleine Konzentrationen.

1) A. C. D. Rivett, Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd. 2, Nr. 9.

Tabelle I.

Rohrzucker und Kaliumchlorid.

γ' (Salz)	γ (Zucker)	δ	$\overline{\Delta}$	$\delta/\overline{\Delta}$	$\frac{\delta/\overline{\Delta}}{2\gamma\gamma'(\gamma+2\gamma')}$
0,1402	0,3717	0,038	1,213	0,0313	0,196
0,2359	0,6108	0,116	2,014	0,0576	0,216
0,3690	0,8571	0,272	2,967	0,0917	0,231
0,4667	0,7562	0,282	3,144	0,0897	0,215
0,7030	0,5114	0,269	3,566	0,0756	0,201
0,9414	0,2639	0,177	3,993	0,0443	0,191

Für den direkten Vergleich mit der Erfahrung führen wir in der Formel noch an Stelle der wirklichen Molekülzahlen n im cm^3 die Molzahlen γ im Liter ein. Es ist dann

$$n=\frac{\mathsf{N}}{1000}\gamma,$$

falls mit N die Loschmidtsche Zahl bezeichnet wird. Weiter war nach (3) z. B. für eine reine Rohrzuckerlösung α definiert durch den Ansatz

$$D=D_0[1-\alpha n]$$

und wenn in dieser Beziehung auch die Konzentration γ in Mol per Liter eingeführt wird, so nimmt sie die Form an

$$D=D_0[1-A\gamma], \qquad (16)$$

wobei

$$A=\frac{\mathsf{N}}{1000}\alpha$$

ist. Beachtet man dieses, so ergibt sich

$$\frac{\delta}{\overline{\Delta}}=A\frac{\gamma\nu\gamma'}{\gamma+\nu\gamma'}\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\nu}\frac{\varepsilon^2}{2D_0 a k T}. \qquad (17)$$

Mit Rücksicht auf diese Form der Beziehung ist nun in der sechsten Spalte der Tabelle das Verhältnis von $\delta/\overline{\Delta}$ zu $\gamma\nu\gamma'/(\gamma+\nu\gamma')$ eingetragen, wobei $\nu=2$ gesetzt, da das Molekül KCl in $\nu=2$ Ionen auseinander fällt.

Es wäre daraufhin die Aufgabe vorhanden, aus den Zahlen der sechsten Spalte auf den Grenzwert zu schließen, dem sie zustreben in der Grenze für $\gamma=\gamma'=0$. Man sieht aber, daß die Zahlen relativ wenig variieren und es z. B. nicht ohne eine gewisse Willkür möglich ist, eine Kurve durch sie hindurchzulegen etwa in einer Figur, wo sie aufgetragen sind als Funktion der Konzentration oder der Wurzel aus der Konzentration des Salzes. Immerhin wird man wohl nicht weit fehlgehen, indem man im Falle des KCl für den Grenzwert etwa 0,22 annimmt. Setzt man nun noch in (17) die Zahlenwerte $\varepsilon=4,77\cdot10^{-10}$, $D_0=88,2$, $k=1,37\cdot10^{-16}$, $T=273$ ein, so folgt

$$\frac{\delta/\overline{\Delta}}{\gamma\nu\gamma'/(\gamma+\nu\gamma')}=A\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\nu}\frac{3,45\cdot10^{-8}}{a}. \qquad (18)$$

Im vorliegenden Falle des KCl ist das rechte Glied nach den eben behandelten Beobachtungen von Rivett zu 0,22 bestimmt. Weiter ist $\nu = 2$ und $\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu} = 1$. Außerdem liegen Beobachtungen von Harrington[1]) vor über die Dielektrizitätskonstante von Zuckerlösungen, seine Resultate lassen sich gut durch die Interpolationsformel

$$D = D_0 [1 - 0,079 \gamma]$$

darstellen, somit ist nach (16) $A = 0,079$ zu setzen. Schließlich gibt also (18) eine Bestimmung des mittleren Radius der K- und Cl-Ionen in der Form

$$0,22 = 0,079 \frac{3,45 \cdot 10^{-8}}{a},$$

woraus sich a zu

$$a = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

ergibt[2]). Dieser Radius ist tatsächlich ungefähr von der zu erwartenden Größenordnung. Man wird ihn eher als etwas zu groß empfinden, vielleicht hängt das mit der auf keinen Fall streng zutreffenden Grundannahme zusammen, wonach das Medium bis an das Ion heran als homogen, mit einer bestimmten Dielektrizitätskonstanten ausgestattet, angesehen wird.

In ähnlicher Weise, wie das soeben für KCl als Elektrolytzusatz, erörtert wurde, haben wir noch die andern Beobachtungen von Rivett über die Wirkung von K_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ auf die Rohrzuckerlösung verwertet.

Die folgende Tabelle II enthält für die 4 verschiedenen Salze eine Zusammenstellung der aus den Experimenten abgeleiteten Grenzwerte für das Verhältnis δ/Δ zu $\nu\gamma\gamma'/(\gamma + \nu\gamma')$ und die zugehörigen mittleren Ionenradien.

Tabelle II.

Lösung	$\frac{\delta \Delta}{\nu\gamma\gamma'/(\gamma+\nu\gamma')}$	a
Zucker + KCl	0,22	$1,2 \quad 10^{-8}$
" + K_2SO_4	0,22	$2,5 \quad 10^{-8}$
" + $Mg(NO_3)_2$	0,30	$1,8 \quad 10^{-8}$
" + $CuSO_4$	0,20	$5,0 \quad 10^{-8}$

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Beobachtungen nicht gestatten, eine wirklich befriedigende Extrapolation für das Verhältnis in der zweiten Kolonne auszuführen. Es ist bei ihnen kein systematischer Gang etwa der Zuckerkonzentration bei gegebener Elektrolytkonzentration oder umgekehrt eingehalten worden, wie das auch aus Tabelle I hervorgeht. Infolgedessen sind die aufgeführten Zahlen sicher mit erheblichen Fehlern belastet. Trotzdem kann man wohl nicht umhin das Zusammentreffen der a-Werte mit der zu erwartenden Größenordnung als Hinweis darauf anzusehen, daß eine wesentlich physikalische Theorie der Salzwirkung, wie etwa die vorgelegte, wahrscheinlich das Richtige in großen Zügen trifft. In dieselbe Richtung weisen die folgenden Beobachtungen. Harrington bemerkt in derselben Arbeit (l. c.), der wir die Darstellung für die Dielektrizitätskonstante von Zuckerlösungen entnahmen, daß er eine Substanz, nämlich Harnstoff gefunden habe, durch deren Zusatz der seltene Fall einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante auftrete. Er gibt Zahlen, die bei kleinen Konzentrationen etwa der Formel

$$D = D_0 [1 + 0,038 \gamma]$$

entsprechen. Nach den obigen Ausführungen sollte man erwarten, daß infolgedessen eine Mischung von Harnstoff und einem starken Elektrolyten im Gegensatz zu den von Rivett behandelten Lösungen eine geringere Gefrierpunktserniedrigung als die Summe der Einzelerniedrigungen ergibt. Mc Aulay führte einige vorläufige, relativ rohe Versuche aus und fand tatsächlich die Vermutung bestätigt.

Führt man ähnlich, wie das für die Gefrierpunktserniedrigung oben geschah, die Molkonzentration in Formel (14') für den Logarithmus der Aktivität ein, so folgt

$$\log f = A \nu \gamma' \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu} \frac{3,45 \cdot 10^{-8}}{a}; \qquad (19)$$

der Logarithmus ist der natürliche. Unter Einsetzung der oben bei der Einwirkung von KCl gefundenen Zahlen folgt demnach für diesen Fall eine Erhöhung der Aktivität des Zuckers bei einem Zusatz von 0,4 Mol KCl im Liter, gemäß der Beziehung (19) entsprechend[1])

$$\log f = 0,44 \gamma' = 0,176.$$

Das bedeutet für eine 0,4 normale Lösung von KCl

$$f = 1,19,$$

so daß die Aktivität des Zuckers um 19 Proz. vergrößert wäre. Arrhenius berichtet, daß die genannte Lösung eine Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit von 15 Proz. zustande bringt. Demnach wird die Hypothese von Brönsted, l. c. im wesentlichen bestätigt, wonach die Inversionsgeschwindigkeit nicht der Konzentration, sondern der Aktivität des Zuckers pro-

1) E. A. Harrington, Phys. Rev. 8, 581, 1916.

2) Es sei bezüglich der Definition des mittleren Radius a auf den Ansatz (9) verwiesen, wonach im speziellen Falle des KCl die Beziehung gilt

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a_k} + \frac{1}{a_{Cl}}\right).$$

1) Man beachte, daß der Faktor von $\nu\gamma'$ in (19) übereinstimmt mit dem in (18) angegebenen Verhältnis.

portional zu setzen ist. Man darf bei der Betrachtung dieser Übereinstimmung indessen nicht vergessen, daß damit nichts für oder wider die hier dargestellte, spezielle Theorie festgestellt ist. Auch ein allgemeiner gehaltener Ansatz würde die Aktivität auf Grund der Gefrierpunktsmessungen zu berechnen gestatten[1]). Erst wenn man sich überlegt, warum z. B. im oben genannten Falle gerade 19 Proz. Vergrößerung der Aktivität zustande kommen und diese Zahl zurückführt auf die Größe der Ionenkugel, welche für die Hydratationswärme als maßgebend angesehen wird, dann erst treten die Besonderheiten der hier vorgelegten Theorie in die Erscheinung.

1) Wie etwa die früheren Ansätze von H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 490, 1901; **38**, 125, 1901; **41**, 257, 1902; **50**, 129, 1905 und W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 484, 1901.

Zürich, 5. Dezember 1924.

(Eingegangen 10. Dezember 1924.)

Die Intensitäten der Röntgenreflexe und der Strukturfaktor.

Von P. P. Ewald.

Die primitive Theorie der Rontgeninterferenzen geht von der Vorstellung eines übermächtigen einfallenden oder Primär-Strahls aus, unter dessen alleinigem Einfluß die Schwingungen der Atome im Kristall entstehen. Besitzt der Kristall eine ausgedehnte Basis, so wird durch das Zusammenwirken der Basisbestandteile (Index t) die Amplitude des Interferenzstrahls $(h_1\, h_2\, h_3)$ proportional zu

$$S_h = \sum_t A_t e^{2\pi i\,(\mathfrak{h}\mathfrak{r}_t)}, \qquad (1)$$

wo A_t die relative Amplitude der Atomsorte t, $\mathfrak{r}_t$ ihre Verschiebung gegen den Eckpunkt der Zelle, $\mathfrak{h}$ der Fahrstrahl im reziproken Gitter von dessen Anfangspunkt zu seinem Gitterpunkt $(h_1\, h_2\, h_3)$ ist und wir S_h als „Strukturamplitude" bezeichnen.

Für die Intensität des Interferenzstrahls pflegt man hieraus auf Proportionalität mit

$$|S_h|^2$$

zu schließen (Strukturfaktor).

Würde man in der Optik der sichtbaren Strahlen ebenso vorgehen, so wäre das Mangelhafte dieses Verfahrens höchst auffällig: 1. Man setzt im Kristallinnern eine Welle von gleicher Richtung und Geschwindigkeit voraus, wie außen (einfallender Strahl). 2. Man läßt die einfallende Welle an jedem Atom die gleiche Anregungsarbeit vollbringen, einerlei wieviel Resonatoren im Kubikzentimeter vorhanden sind. Punkt 1 würde für Röntgenstrahlen wegen des sehr geringen Brechungsindex bei der Diskussion des geometrischen Strahlenganges vielleicht zur Not statthaft sein, solange nicht Präzisionsmessungen erklärt werden sollen (Abweichungen vom Braggschen Gesetz). Hingegen kann man wegen 2 niemals hoffen, auf Grund der naiven Theorie irgendwelche brauchbaren Intensitätsaussagen zu erhalten.

Betrachten wir die Art, wie in der molekulartheoretischen Optik der sichtbaren Wellen das Problem der Reflexion und Brechung behandelt werden muß[1]). Den Ausgangspunkt bildet die Dispersionstheorie, d. h. die Kenntnis derjenigen optischen Felder, die sich im unbegrenzten Körper ohne irgendeine Einwirkung von außen fortpflanzen können. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich zusammenfassen in einer Fläche, der Dispersionsfläche, die den Zusammenhang von Richtung, Geschwindigkeit und Polarisation der Wellen angibt (in der Kristalloptik die Fresnelsche Normalenfläche). Wenn man so eine Übersicht über die dynamisch überhaupt möglichen Wellenarten im Innern erhalten hat, kann man daran gehen, das Randproblem in einem berandeten Kristall zu lösen, auf den von außen eine Welle einfällt. Es zeigt sich, daß es hierzu nur einer passenden Kombination von Zuständen bedarf, deren jeder bereits als dynamisch möglich erkannt, d. h. durch die Dispersionsfläche darstellbar ist. Die Auswahl dieser Zustände wird durch das Vorhandensein des Randes bestimmt, und zwar insbesondere durch die Forderung, daß der Rand eine völlig abschirmende Wirkung auf das Kristallinnere ausübe, so daß die einfallende Welle keine Störung des an der Dispersionsfläche ausgewählten dynamisch möglichen Zustandes herbeiführt.

Man sieht, wie in der Optik gerade das Gegenteil von dem eintritt, was bei der einfachen Theorie der Röntgeninterferenzen vorausgesetzt wird: denn man geht gerade darauf hinaus, die in das Kristallinnere nicht passende einfallende Welle systematisch zu vernichten und aus dieser Forderung ergeben sich die Amplituden- und Polarisationsverhältnisse des gebrochenen und reflektierten Strahls.

Wörtlich das gleiche Verfahren wie für die Optik gilt auch für die Röntgenoptik. Die oft beliebte Darstellung, daß die Röntgenreflexion als Volumreflexion der optischen als Oberflächenreflexion gegenüberstehe und des-

1) W. C. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915; Bothe, Ann. d. Phys. **64**, 693, 1921; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 1 u. 117, 1916; sowie besonders: P. P. Ewald, Physica **4**, 234—251, 1924.

halb andere Gesetze befolge, ist bei der völligen Analogie beider Vorgänge, wenn sie nur ordnungsmäßig behandelt werden, nicht sehr glücklich. Ich habe in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt wie die Röntgenoptik aufzubauen ist. Es ergaben sich zunächst nur kleine Abweichungen auch in geometrischer Hinsicht von den Angaben der Laue-Braggschen Theorie, — Abweichungen, die sich mit der Verfeinerung der Meßtechnik in zunehmendem Maße bestätigen und deshalb das Zutrauen zur Anwendbarkeit der klassischen Rechenmethode auf die Interferenzprobleme trotz aller quantenmäßigen Vorgänge bei der Streuung der Röntgenstrahlen stärken.

Aus diesem Grunde halte ich es nunmehr für angebracht, die ausführliche Theorie auch in den Dienst der Intensitätsberechnung zu stellen und ich möchte im Folgenden auf eine Folgerung hinweisen, die mit den bereits bestätigten Abweichungen vom Braggschen Gesetz sehr eng zusammenhängt. Leider muß ich mich dabei z. T. auf die noch unveröffentlichte Ausdehnung der Theorie auf Gitter mit Basis berufen (die letztzitierte Arbeit behandelt nur einfache Gitter).

Die Abweichungen vom Braggschen Gesetz entstehen durch die Eigentümlichkeiten der in Fig. 1 wiedergegebenen Reflexionskurve.

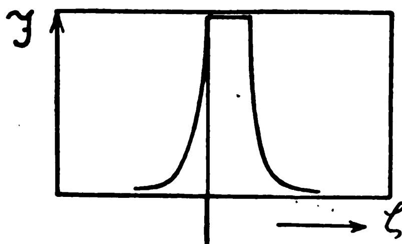


Fig. 1. Theoretische Reflexionskurve.

Ordinate ist dabei das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität, Abszisse eine Größe ζ, die für den Fall symmetrischer Reflexion unter dem $\sphericalangle\,\vartheta$ gegen die Oberfläche (d. h. Oberfläche parallel den spiegelnden Ebenen) mit dem Winkel ϑ so zusammenhängt

$$\zeta = \sin 2\vartheta \cdot (\vartheta - \vartheta_0), \tag{2}$$

wo ϑ_0 der nach der Braggschen Reflexionsbedingung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_0 \tag{3}$$

zu erwartende Reflexionswinkel ist. Der mittlere Teil der Reflexionskurve (Ordinate 1) bedeutet Totalreflexion der gesamten unter diesen Richtungen auffallenden Energie über einen Bereich von $\zeta = 0$ bis $\zeta = 4/\Omega$. Hierbei ist für das einfache aus einer „Dipolsorte" aufgebaute Gitter

$$\Omega = \frac{v}{2\pi}\frac{m}{e_2}(\omega_0^2 - \omega^2) \tag{4}$$

($1/v$ = Anzahl Dipole pro Kubikzentimeter, ω_0 Eigenfrequenz der Dipole). Rechts und links an das Gebiet der Totalreflexion schließt sich ein Intensitätsabfall an, also allmähliches Verschwinden des reflektierten Interferenzstrahls. Das Verhältnis der gesamten zwischen Kurve und Achse eingeschlossenen Fläche zu dem der Totalreflexion allein entsprechenden Gebiete ist etwa 100 : 80. Das bedeutet, daß in einem einfachen Gitter 80 Proz. der reflektierten Intensität durch Totalreflexion entsteht. Dies dürfte eher zu niedrig als zu hoch abgeschätzt sein.

Durch die unsymmetrische Lage der Reflexionskurve gegen den Braggschen Winkel ϑ_0 entstehen die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz.

Die bisherigen Angaben bezogen sich auf ein einfaches Gitter und sind des öfteren entwickelt und angewandt worden[1]).

Bei einem Gitter mit Basis liegen die allgemeinen Verhältnisse sehr ähnlich. Auch dort gibt es ein Gebiet der Totalreflexion, an welches sich beiderseits Gebiete des allmählichen Verschwindens der Intensität anschließen. Für die Größenverhältnisse dieser Gebiete sind in der allgemeinen Theorie zwei Größen maßgebend, die sich aus den auf die einzelne Dipolsorte t bezüglichen Größen wie folgt aufbauen:

$$\frac{1}{\Omega} = \sum_t \frac{1}{\Omega_t}; \qquad \frac{1}{\Omega_h} = \sum_t \frac{e^{2\pi i (\mathfrak{h}\mathfrak{r}_t)}}{\Omega_t}. \tag{5}$$

Die erste Größe hängt nur von der gesamten „optischen Dichte" des Kristalls ab, d. h. von der Gesamtzahl und Art der Dipole der Basis; Ω_h hingegen ist von den Einzelheiten der Basisanordnung abhängig. Wir führen für Ω_t noch eine andere Darstellung ein: unterliegen die Dipole der Sorte t der Anregung durch eine zeitlich periodische Feldstärke E, so ist die Schwingungsgleichung für einen Dipol (Moment $\mathfrak{p} = e \cdot$ Elongation).

$$m(\omega_0^2 - \omega^2)\,\mathfrak{p} = e^2 E$$

und somit $1/\Omega_t$ proportional zu dem Moment pro Volumeinheit, das durch die Dipolsorte t unter dem Einfluß des Feldes E entsteht. Wenn oben (Gl. 1) die relative Amplitude der einzelnen Atomsorte durch A_t bezeichnet wurde, so ist demnach bis auf einen hier belanglosen Faktor

$$1/\Omega_t = A_t \tag{6}$$

1) Ann. d. Phys. **54**, 519—597, 1918.

1) Siehe z. B. diese Zeitschr. **21**, 1920, Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Bad Nauheim.

zu setzen. Hiermit ergibt sich die Beziehung zur Strukturamplitude S_h,

$$\frac{1}{\Omega_h} = \sum A_l e^{2\pi i (\mathfrak{h} \mathfrak{r}_l)} = S_h. \qquad (7)$$

Nach dieser Vorbereitung können wir die zwei wesentlichen Punkte besprechen, die für die Reflexionskurve eines Kristalls mit Basis gelten.

1. Die Intensitätskurve zerfällt wieder in ein Gebiet der Totalreflexion mit anschließenden Übergangsbögen. Die Mittellinie der Kurve bleibt unverschoben, unabhängig von den Struktureinzelheiten. Diese Verschiebung ist nämlich allein durch Ω bestimmt. Daher kommt es, daß die Abweichungen vom Braggschen Gesetz auch für Kristalle unbekannter Struktur sich richtig voraussagen lassen.

2. Das Gebiet der Totalreflexion füllt nicht mehr den ganzen Zwischenraum bis zum Braggschen Winkel aus, sondern es ist schmäler. Man hat, wie in der Optik die zwei Polarisationsfälle: Schwingungen senkrecht zur Strahlenebene und Schwingungen in der Strahlenebene zu unterscheiden. In ζ gemessen ist die Breite des Gebiets der Totalreflexion

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für Schwingungen senkrecht zur Strahlenebene:} & 4\,|S_h| \\ \text{für Schwingungen parallel zur Strahlenebene:} & 4\,|S_h| \cos 2\vartheta \end{array}\right\} \qquad (8)$$

Die Breite des Gebiets der Totalreflexion ist proportional dem Betrag der Strukturamplitude. Innerhalb dieses Gebiets ist die Intensität des reflektierten Strahls gleich der einfallenden Intensität, ganz unabhängig von der Basisanordnung. Der „Strukturfaktor" hat somit keinen unmittelbaren Einfluß auf die Amplitude der reflektierten Welle, wie in der Laue-Braggschen Theorie vorausgesetzt wird, sein Einfluß auf die Intensität entsteht in ganz anderer Weise.

Betrachten wir die Intensität als gänzlich hervorgebracht durch die Totalreflexion, indem wir zunächst von der in den Übergangsbögen der Reflexionskurve enthaltenen Intensität absehen, für welche die Verhältnisse etwas komplizierter liegen. Dann ist wegen des durch Gleichungen (2) und (7) gegebenen Zusammenhanges für unpolarisierte einfallende Strahlung die Intensität proportional zu

$$4\,|S_h|\,\frac{1+\cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} = 4\,|S_h| \operatorname{cotg} \vartheta. \qquad (9)$$

Im Gegensatz zu der üblichen Auffassung ergibt sich die Intensität, soweit sie von der Totalreflexion herrührt, proportional zum Betrag der Strukturamplitude selbst, nicht zu deren Quadrat. Außerdem ergibt sich diese Intensität umgekehrt proportional zu $\operatorname{tg} \vartheta$.

Zur Stütze dieser Behauptungen lassen sich eine Reihe von Erfahrungen heranziehen.

W. L. Bragg[1]) sagt in einer seiner letzten Arbeiten (über die Aragonitstruktur): „Wir würden erwarten, daß die Intensitäten sich wie das Quadrat des Strukturfaktors verhalten ..... Die Zahlen der letzten Kolonne zeigen, daß die Intensität offenbar proportional zum Strukturfaktor selbst, nicht zum Quadrat ist. Dies bestätigt eine sehr interessante Meßreihe von W. H. Bragg an Calcit, in der er zum gleichen Ergebnis kommt[2])".

Auch Intensitätsmessungen von Sir W. H. Bragg an kleinen Diamantkristallen[3]) sprechen dafür, daß der Hauptbetrag der reflektierten Intensität durch Totalreflexion entsteht. Die von ihm (nach Abzug einer Korrektur für die allgemeine Streuung) auf $\pm$ 5 Proz. genau angegebenen Intensitäten ordnen sich gegen $1/\sin\vartheta$ aufgetragen auf zwei glatte, nach unten schwach konkave Kurven, die den zwei vorkommenden Werten des Strukturfaktors entsprechen. (Reproduktionen der Kurven in „*X*-Rays and Crystal Structure (1924)", sowie in „Kristalle und Röntgenstrahlen" Fig. 137 (hier mit derjenigen Indizierung, die einfachen kubischen Achsen entspricht). Gegen $\operatorname{cotg}\vartheta$ aufgetragen (Fig. 2) strecken sich die Kurven zu Geraden. Ihre Neigung steht im Verhältnis $\sqrt{2}$, dem Verhältnis der beiden S-Werte des Diamant (nicht S^2). Somit bestätigen diese Messungen sowohl die geforderte Winkelabhängigkeit der Intensität, als auch ihre Abhängigkeit vom Bau der Basis. Allerdings besteht scheinbar eine Abweichung gegen die Formel (9) darin, daß die Geraden der Fig. 2 nicht vom Nullpunkt ausgehen. Erst wenn alle beobachteten Intensitäten um einen konstanten Betrag gehoben werden dürften, wäre Formel (9) erfüllt. Diese Hebung ist aber in der Tat berechtigt, da Bragg bei der erwähnten Korrektur für Streustrahlung fälschlicherweise auch die Streuung der K_α-Strahlung selbst und des gleichfarbigen Teils des Bremsspektrums abzieht, obwohl bei der Reflexionsstellung des Kristalls diese Wellenlängen für die ungeordnete Streuung fortfallen

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 16, 1924.

2) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **215**, 1915. [Diese Arbeit ist mir leider nicht zugänglich, die Sperrung im obigen Zitat stammt von W. L. Bragg selbst. Ew.]

3) Proc. London Phys. Soc. **33**, 304—310, 1921.

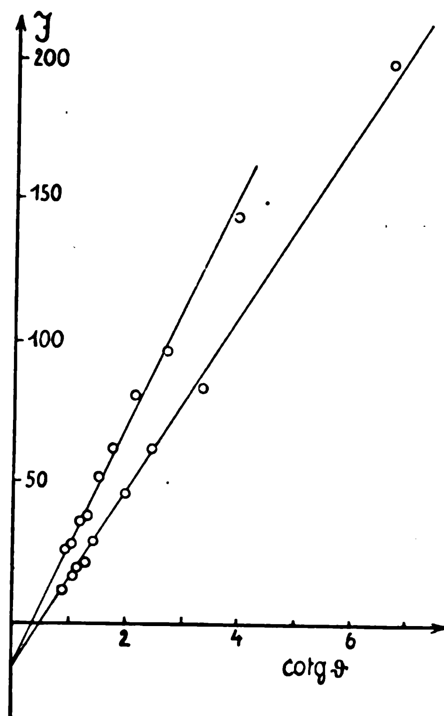


Fig. 2. An Diamant reflektierte Intensitäten.

(da sie geordnet gespiegelt werden). Man darf somit annehmen, daß die Intensitätszählung von dem Punkt aus zu erfolgen hat, wo sich die beiden Geraden auf der Ordinatenachse schneiden. Es zeigt sich also, daß unsere sehr einfache Überlegung, obwohl sie ausschließlich die Erscheinung der Totalreflexion zur Erklärung der Intensitäten heranzieht, die wesentlichen Züge der Braggschen Beobachtungen vortrefflich wiedergibt. Hierfür mag die geringe Wärmebewegung im Diamant ein günstiger Nebenumstand sein. Daß aber auch sonst die Totalreflexion den Hauptbeitrag zur Intensität liefert, dafür möchte ich noch eine weitere Beobachtung anführen.

R. v. Nardroff[1]) hat die Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei unsymmetrischer Reflexion an Pyrit gemessen. Ich habe seine Messungen nach meiner Theorie in der Zeitschr. f. Phys.[2]) an Hand der Dispersionsfläche diskutiert. Über die Intensität des reflektierten Strahls schreibt er, daß sie bei streifendem Eintritt des reflektierten Strahls auf die (gegen die reflektierenden Netzebenen unter dem $\sphericalangle\varphi$ abgeschliffene) Oberfläche stark vergrößert ist (J_1) gegen die Intensität bei symmetrischer Reflexion (an natürlicher Würfelfläche), hingegen bei streifendem Austritt des reflektierten Strahls stark geschwächt (J_2). Er führt die Zahlenwerte 196, 83, 22 für diese drei Intensitäten an, ohne Angabe, ob sie sich auf einen unter $\varphi = 6^0\,31'\,57{,}5''$ oder auf einen unter $\varphi = 7^0\,18'\,39{,}0''$ gegen die Würfelflächen abgeschliffenen Kristall beziehen. Aus der Dispersionsfläche ist ersichtlich (vgl. Fig. 2 in der letztzitierten Arbeit), daß bei Vertauschung der Strahlrichtungen die Breiten der Gebiete der Totalreflexion und somit die Intensitäten sich verhalten wie

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\sin(\vartheta_0 + \varphi)}{\sin(\vartheta_0 - \varphi)}. \qquad (10)$$

Mit dem $\sphericalangle\vartheta_0 = 7^0\,31'\,23''$ würde dies Verhältnis sich für $\varphi = \varphi$ zu 14, für $\varphi = \bar{\varphi}$ zu 69 ergeben, während aus den obigen Angaben etwa 9 folgt. Offenbar hat also v. Nardroff zu jenen Intensitätsfeststellungen den weniger schräg abgeschnittenen Kristall benutzt.

Übrigens dürfte auf die Intensitätsbeeinflussung durch unsymmetrische Reflexion allgemein die Fälschung der Intensität zurückzuführen sein, die von W. H. Bragg schon frühzeitig als Folge einer nicht genauen Orientierung der angeschliffenen Kristalloberflächen festgestellt wurde. Sein Verfahren, durch Strahlenumkehr und Bildung des Mittelwerts der Intensität den Mangel des Schliffs zu eliminieren, ist bei kleinen Winkeln φ richtig, bei großen (d. h. vergleichbar mit Einfallswinkel ϑ) nicht. Die Absorption im Kristall möchte ich weder hier, noch bei den v. Nardroffschen Messungen für das Entscheidende halten.

Zusammenfassung.

1. Der Hauptteil der Intensität des reflektierten Röntgenstrahls entsteht durch Totalreflexion.

2. Hieraus folgt, daß die bisherige Vorstellung über die Wirkungsweise des Strukturfaktors nicht zutrifft.

3. Die allgemeine Theorie der Röntgenoptik zeigt, daß der Winkelbereich für den Strahleneinfall, unter dem Totalreflexion eintritt, bei symmetrischer Reflexion monochromatischer Strahlung proportional zu $S \operatorname{cotg} \vartheta$ ist (ϑ = Einfallswinkel, S die durch Gl. (1) definierte „Strukturamplitude“).

4. Auch die Intensität ist deshalb proportional zu $S \operatorname{cotg} \vartheta$ (nicht zu S^2, wie bisher angenommen wurde).

5. Hiermit stehen in Einklang Messungen von W. L. Bragg an Aragonit, von W. H. Bragg an Diamant, sowie von R. v. Nardroff an Pyrit.

Stuttgart, Seminar f. theoret. Physik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 15. Dezember 1924.)

1) Phys. Rev. 24, 143, 1924.
2) Zeitschr. f. Phys. 30, 1—13, 1924.

Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome.

Von W. Gerlach und W. Schütz.

Die bekannten Versuche von Wood und Ellet über polarisierte Resonanzstrahlung haben Anlaß zu einer Anzahl von theoretischen Überlegungen gegeben[1]). Auch die Verf. hatten ähnliche Überlegungen schon vor längerer Zeit angestellt und versucht, vorliegendes Material zu einer direkten Bestimmung der Lebensdauer angeregter Atomzustände zu benützen. Dies ist in mehr oder weniger vollständiger Weise mittlerweile auch von anderer Seite geschehen. Dennoch möge gestattet sein, ganz kurz die Überlegungen im Zusammenhang mit eigenen experimentellen Untersuchungen hier zu rekapitulieren.

Grundlegend für die Erklärungen der Wood-Ellet-Versuche mit *Na* ist die Annahme, daß die verschiedenen magnetischen Niveaus des $2p_1$-Zustands des Natriums während ihrer Lebensdauer nicht ineinander übergehen, daß also das Auswahlprinzip nicht durch Stoßstörungen durchbrochen wird.

Wir brauchen folgende Größen:

I. Kinetische Energie pro Mol

$$^1/_2 Nmv^2 = {^3/_2} N \cdot k \cdot T.$$

Natriumdampf.

Temp.	kinet. Energie pro Mol
500^0 abs (227^0 C)	$6{,}2 \times 10^{10}$ erg
600^0 abs (327^0 C)	$7{,}5 \times 10^{10}$ erg

Quecksilberdampf.

Temp.	kinet. Energie pro Mol.
300^0 abs (27^0 C)	$3{,}7 \times 10^9$ erg

II. Energiedifferenzen zwischen den Quantenzuständen (erg pro Mol)

Natriumdampf.

Diff. $2p_1 - 2p_2$	$1{,}9 \times 10^9$ erg
Diff. der benachbarten Zeemanterme ($^2/_3 a$)	
für $H = 100$ Gauß	$3{,}7 \times 10^5$ erg
$H = 2$ Gauß	$0{,}7 \times 10^4$ erg

Der Vergleich von I und II zeigt, daß die mittlere Temperaturenergie groß ist gegen die Differenzen der Terme bzw. der Zeemanaufspaltungen. Ein Übergang durch Wärmestöße ist somit energetisch möglich. Deshalb ist als weiterer Faktor die „Stoßzeit" zu berücksichtigen, die wir in III gaskinetisch aus freier Weglänge $\lambda = \frac{1}{1{,}41 \cdot N \cdot \pi \cdot |\sigma|^2}$ und mittlerem Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c}^2 = \frac{3N \cdot k \cdot T}{M}$ zu $\tau = \frac{\lambda}{c}$ berechnen, mit $\sigma_{Na} = 3 \times 10^{-8}$ cm und $\sigma_{Na2p} = 12 \times 10^{-8}$ cm, da für das eine Stoßatom der „Radius" des angeregten Atoms in Betracht kommt.

III. Natriumdampf.

Temp.	λ	$\overline{c}$	τ
470^0 abs	4 cm	7×10^4	$5{,}7 \times 10^{-5}$ sec
600^0 abs	0,02 cm	8×10^4	$2{,}5 \times 10^{-7}$ sec

Hg-Dampf.

Temp.	λ	$\overline{c}$	τ
300^0 abs	1,5 cm	$1{,}9 \times 10^4$	8×10^{-5} sec

Diese Temperaturen sind gewählt, weil sie in den Untersuchungen von Wood und Mohler[1]) als typische Temperaturen dafür angegeben sind, bei welchen eine Erregung des *Na*-Dampfes mit D_1 (oder D_2) die Emission von $D_1 + D_2$ erregt (600^0 abs), bzw. nur die Reemission der erregenden Komponenten beobachtet wird (470^0 abs). Da die Stoßenergie zum Übergang $D_1 \rightleftarrows D_2$ nach I und II ausreicht, folgt für die Lebensdauer des angeregten Zustandes $2pNa$ die Größenordnung von 10^{-7} sec, wenn man die optische Stoßzahl gleich der kinetischen setzt. Da erstere sicher größer ist, ist die angegebene Lebensdauer 10^{-7} sec ein mittlerer oberer Wert. Derselbe Wert ergibt sich aus den Versuchen mit H_2-Zusatz (Rechnung analog wie unten unter VI).

Für die Wood-Ellet-Versuche folgt, daß die Lebensdauer kleiner ist, als die angegebenen Stoßzeiten, d. h. die Berechtigung für die von den eingangs genannten Autoren vorgenommenen Überlegungen.

Für den Zeemaneffekt kommt aber nicht nur die Größe der Energiedifferenzen der Aufspaltungsterme in Betracht, sondern auch die Veränderung des Bewegungstyps des Leuchtelektrons in der Präzessionsbewegung. Hieraus ergibt sich eine zweite, von der ersten unabhängige Berechnung der Lebensdauer. Man kann die Präzessionsgeschwindigkeit oder die Zeit einer Präzessionsschwingung (Umlauf) in Verbindung mit der Stoßzeit bringen durch die Annahme, daß mindestens ein Umlauf für eine vollkommene Zeemanaufspaltung mit vollkommener Polarisation erforderlich ist. Die Zahlen gibt IV.

1) Bez. der Literatur vgl. W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. **30**, 93. Diese wichtige Arbeit ist während der Drucklegung unserer Notiz erschienen.

1) Lit. usw. siehe bei W. Gerlach, Exp. Grundlagen der Quantentheorie. Sammlung Vieweg, Bd. 1921.

IV. Larmorgeschwindigkeit.

$$o = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{\mu}H = 8{,}9 \times 10^6 H \cdot \sec^{-1}.$$

	o	H	Aufspaltung σ	Zeit eines Umlaufs $\frac{2\pi}{o}$
Hg	27×10^6	2 Gauß	$^3/_2 a$	$2{,}3 \times 10^{-7}$ sec
Na	45×10^8	100 Gauß	$^5/_3 a$	$4{,}2 \times 10^{-9}$ sec

Wir vergleichen die Zahlen IV mit den Zahlen III, und zwar $\frac{\tau}{2\pi/o}$.

$$Hg: \frac{8 \times 10^{-5}}{2{,}3 \times 10^{-7}} = \sim 4 \times 10^2;$$

$$Na: \frac{5{,}7 \times 10^{-5}}{4{,}2 \times 10^{-9}} = \sim 10^4.$$

In der Stoßzeit tritt also keine Störung der Präzession ein. Wenn also die Präzessionszeit nicht größer als die Lebensdauer sein darf, so folgt für letztere als untere Grenzwerte die Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} sec für $Na\,2p$, 10^{-7} sec für $Hg\,2p_2$.

Ein Vergleich mit der Berechnung unter III (Wood-Dunoyer-Versuch) ergibt für $Na\,2p$ einen „optischen Stoßfaktor" der Größenordnung

$$\frac{< 10^{-7}}{> 10^{-8} \text{ bis } 10^{-9}} = < 10 \text{ bis } 100.$$

Die Größe des „optischen Stoßfaktors" hängt sehr wesentlich davon ab, ob man die gaskinetische Stoßzahl mit dem Radius des normalen oder des angeregten Atoms berechnet. Letzteres macht etwa den Faktor 3 aus, um welchen die mit dem normalen Radius gerechnete Stoßzahl zu vergrößern wäre. Bei den hier gerechneten Beispielen ist zweifellos für die eine Stoßkomponente der Radius des angeregten Atoms heranzuziehen, da es sich um Zusammenstöße von normalen Atomen mit Atomen im angeregten Zustande handelt. Füchtbauer und Hoffmann rechnen für Absorptionsverbreiterungen mit dem Radius des normalen Atoms, ihre optischen Stoßfaktoren liegen bei 30 für Cs und 18 für Na. Es ist aber weiterhin noch in Betracht zu ziehen, daß das angeregte Atom an sich leichter zu stören ist, als das normale, und zwar ist sowohl der absolute Betrag der kinetischen Energie der Atome, als auch das Verhältnis dieser kinetischen Energie zu der Stabilität des gestörten Atoms in Betracht zu ziehen. Hierfür ist etwa die Größe Anregungsenergie : Ionisationsspannung in Rechnung zu setzen. Wir ersehen in dem Unterschied von optischer und gaskinetischer Stoßzahl direkt einen neuen Hinweis darauf, daß für jeden Quantenübergang der Ausgangs- und Endzustand zu berücksichtigen sind (vgl. die Utrechter Intensitätsmessungen!). Diese Betrachtungen sollen dagegen an anderer Stelle näher ausgeführt werden.

Es sei noch die Frage diskutiert, wie die vollständige Polarisation der Zeemankomponenten mit dem Verhältnis von Zeemanaufspaltung: Linienbreite zusammenhängt, ob z. B. die magnetische Aufspaltung größer als die Halbbreite sein muß. In Betracht kommt nur die Dopplerbreite (Helbbreite)

$$\delta = 0{,}36 \times 10^{-6}\lambda\sqrt{\frac{T}{M}}.$$

V. Dopplerbreite $\begin{cases} Hg\,\lambda 2537 & T 300^0 \text{abs} \\ Na\,\lambda 5890 & T 500^0 \text{abs} \end{cases}$

$$\delta = 1{,}1 \times 10^{-3} A^0$$
$$\delta \times 4{,}4 \times 10^{-3} A^0$$

Magnet. Aufspaltung $\begin{cases} Hg\,\lambda 2537 \text{ Aufsp. } ^3/_2 a \\ Na\,\lambda \begin{matrix} 5890 \text{ mittl.} \\ 5896 \text{ Aufsp.} \end{matrix} \; a\text{[1])} \end{cases}$

für 2 Gauß $\delta = 9 \times 10^{-6} A^0$

für 100 Gauß $\delta = 1{,}7 \times 10^{-3} A^0$.

Es ist also stets die Linienbreite größer als die Zeemanaufspaltung, vollständige π- und σ-Polarisation also ohne Trennung der Komponenten vorhanden.

VI.

Wir ziehen zu einer ähnlichen zahlenmäßigen Betrachtung auf einen brieflichen Vorschlag von Herrn A. Landé hin, unsere Versuche[2]) über die Drehung der Polarisationsebene im Na-Dampf in der Nähe der D-Linien bei äußerst kleinen Feldstärken ($<$ 0,5 Gauß) und deren Zerstörung durch zugesetztes Gas heran. Nach der klassischen Elektronentheorie ist die Drehung der Polarisationsebene im Felde H-Gauß für eine Wellenlänge λ im Bogenmaß

$$\lambda = 2\pi \frac{l}{2\lambda}(n_+ - n_-), \quad \text{worin } l \text{ der Lichtweg,}$$

und n_+ und n_- die Brechungsexponenten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht in der Nähe von λ_0(D-Linien) sind. Bei reiner Strahlungsdämpfung nehmen n_+ und n_-, und $(n_+ - n_-)$ und damit φ sehr große Werte an, worauf die Beobachtbarkeit unseres Effektes beruht.

Zugesetztes Gas bringt Stoßdämpfung, wodurch n_+ und n_- und $(n_+ - n_-)$ sehr herabgedrückt werden. Beobachtet wurde ein ziem-

1) Die Berücksichtigung der Faktoren $^5/_3$ für σ, $^2/_3$ für π ändert an der Größenordnung nichts.

2) Die Naturwissenschaften, 1923, S. 637, Heft 28. Wir hatten früher auf eine mögliche richtungsquantelungsmäßige Deutung dieser Versuche hingewiesen.

lich plötzliches Abnehmen der durch die Drehung hervorgebrachten Aufhellung bei einem bestimmten Gaszusatz, z. B. $\sim 4\,\mathrm{mm}\, H_2$ oder N_2 (Einfluß der Gasart ist vorhanden, doch ohne Änderung der Größenordnung) zu *Na*-Dampf von etwa 10^{-2} mm. Hieraus ergibt unter Annahme der Radien von $N_2 = 2{,}5 \times 10^{-8}$ (nach Born) und $Na\,2p = 12 \times 10^{-8}$ die Stoßzahl

$$n = |\sigma|^2 \cdot p \cdot 2666 \sqrt{\frac{2\pi N}{kT}} \cdot \sqrt{\frac{M + M_1}{MM_1}},$$

und die Stoßzeit

$$\tau = \frac{1}{v} = \sim 10^{-8}$$

in Übereinstimmung mit der aus der magnetisierten Fluoreszenz berechneten „Lebensdauer".

Rein klassisch folgt aus der Theorie eine Abnahme der Drehung mit zunehmender Dämpfung.

Bringt man die Drehung der Polarisationsebene mit einem quantenmäßigen Vorgang (unbekannter Art) in Verbindung, so heißt das Ergebnis, daß die gerechnete Stoßzeit von 10^{-9} sec ein unterer Grenzwert für die Lebensdauer dieses Quantenzustandes ist. Hiermit ist im Gegensatz zu dem aus der ersten der vorstehenden Berechnungen folgenden oberen Grenzwert auch der untere festgelegt.

Da die Zunahme der Dämpfung eine Verbreiterung der Spektrallinie gibt, wird in unserem Experiment die von der Eigenschwingung ν_0 herrührende Drehung in den Verbreiterungsbereich fallen. Würden die gestörten, also benachbarten Frequenzen absorbierender Atome ebenfalls eine Drehung der Polarisationsebene liefern, so müßte eine Aufhellung jenseits des Verbreiterungsbereichs auftreten; diese ist nicht beobachtet[1]). Man kann dieses Resultat so ausdrücken, daß die Lebensdauer dieser gestörten Atome wesentlich kleiner ist, oder noch anders: daß als Bedingung für einen definierten Quantenzustand eine bestimmte minimale Lebensdauer anzusetzen ist.

Die Verbindung dieser Überlegungen mit denen über die Lebensdauer aus dem Fluoreszenz-Zeemaneffekt ist dadurch gegeben, daß der Präzessionsumlaufszeit im letzteren die Ausstrahlungszeit (Zeit des Mit- oder Ausschwingens) entspricht, und aus den Zahlenangaben folgt, daß die für die Drehung erforderliche Schwingungszeit gleich der Präzessionsumlaufszeit sein muß.

1) Vgl. auch Minkowski, Phys. Zeitschr. 1922, wo qualitativ das gleiche für weit außerhalb von $(\nu_0 + \delta\nu)$ gelegene Bezirke gefunden wird.

Wir haben experimentell diese Untersuchungen fortgesetzt und werden in einiger Zeit hierüber Näheres berichten.

Frankfurt a. M., November 1924.

(Eingegangen 12. Dezember 1924.)

Über Schwingungskreise mit Kombination von induktiver und kapazitiver Kopplung.

Von F. Harms.

Schwingungskreise, bei denen der Gitterkreis mit dem Anodenkreis induktiv (Meißner-Schaltung) oder kapazitiv gekoppelt ist (Kühn-Schaltung) sind vielfach untersucht worden[1]).

Im Folgenden wird eine Schaltung untersucht, die beide Kopplungen gleichzeitig enthält. Es ist wohl zweckmäßig, diese Schaltung zu untersuchen, weil sich der Fall reiner induktiven Kopplung so wenig wie der Fall der rein kapazitiven Kopplung praktisch herstellen läßt, wegen der inneren Röhrenkapazitäten bzw. wegen der Induktion der Zuleitungen. In der vorliegenden Mitteilung werden nur die Frequenzen und die Anschwingbedingungen untersucht.

Eine Senderschaltung enthalte einen abstimmbaren Gitterkreis $c_2 L_2 R_2$ und einen abstimmbaren Anodenkreis $c_1 L_1 R_1$, gekoppelt sowohl induktiv durch die beiden Spulen (L_{12}) als auch kapazitiv durch die Kapazität c_3.

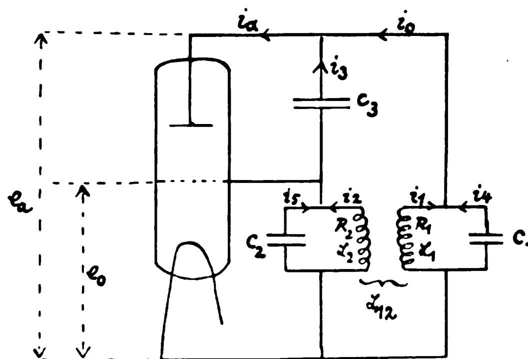


Fig. 1.

Dann gelten für die Wechselstromanteile der in der Anordnung fließenden Ströme folgende Gleichungen:

1) Zur Kühnschaltung vgl. z. B. H. Rukop u. I. Hausser, Zeitschr. f. techn. Phys. 4, 101, 1923.

$$\left.\begin{array}{lll} i_a = S e_0 + \frac{1}{R_i} e_a & i_a = i_0 + i_3 & i_0 = i_1 + i_4 \\ i_3 = i_2 + i_5 & -e_a = i_1 R_1 + i_1' L_1 + i_2' L_{12} & -e_a = \frac{1}{c_1}\int i_4 dt \\ -e_0 = i_2 R_2 + i_2' L_2 + i_1' L_{12} & -e_0 = \frac{1}{c_2}\int i_5 dt & -(e_a - e_0) = \frac{1}{c_3}\int i_3 dt. \end{array}\right| \quad (1)$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Elimination der übrigen Variabeln für i_1 eine Diff.-Gleichung 4. Ordnung, die wir folgendermaßen schreiben:

$$i_1'''' + M_3 i_1''' + M_2 i_1'' + M_1 i_1' + M_0 i_1 = 0 \quad (2)$$

Die Koeffizienten sind in ziemlich verwickelter Weise von den Kreis- und Röhrenkonstanten abhängig. Sie haben folgende Bedeutung:

$$\left.\begin{array}{l} M_3 = \frac{\delta_1 + \delta_2}{1 - \varkappa^2} + \frac{c_3 S + \frac{c_2 + c_3}{R_i}}{c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3} \\ M_2 = \frac{\delta_1 \delta_2}{1 - \varkappa^2} + \frac{\delta_1 + \delta_2}{1 - \varkappa^2} \cdot \frac{c_3 S + \frac{c_2 + c_3}{R_i}}{c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3} + \frac{\frac{c_2 + c_3}{L_1} + \frac{c_1 + c_3}{L_2} - 2\varkappa c_3 \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2}}}{(1 - \varkappa^2)(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3)} \\ M_1 = \frac{\frac{\delta_1 (c_1 + c_3)}{L_2} + \frac{\delta_2 (c_2 + c_3)}{L_1} + \frac{\frac{1}{R_i} + \varkappa \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}}{L_2}}{(1 - \varkappa^2)(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3)} \\ M_0 = \frac{1 + \frac{R_1}{R_i}}{L_1 L_2 (1 - \varkappa^2)(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3)}, \end{array}\right| \quad (3)$$

wobei

$$\delta_1 = \frac{R_1}{L_1}; \quad \delta_2 = \frac{R_2}{L_2}; \quad \varkappa^2 = \frac{L_{12}^2}{L_1 L_2}.$$

Hier sind in M_2 die ersten beiden Glieder neben dem dritten zu vernachlässigen, in M_0 ebenso $\frac{R_1}{R_i}$ gegen 1. Die Lösung der Diff.-Gleichung (2) schreiben wir in der Form $e^{(\lambda_1 + i\omega_1)t}$ und $e^{(\lambda_2 \pm i\omega_{11})t}$, also als zwei gedämpfte Schwingungen. Soll hier nun eine dieser Schwingungen von beliebig kleinen Anfangsamplituden sich aufschaukeln können, so muß der zugehörige Dämpfungswert λ positiv sein. Durch Einsetzen der Lösungen findet man leicht, daß zwischen den λ, ω und M folgende Beziehungen bestehen müssen:

$$\left.\begin{array}{l} M_3 = -2(\lambda_1 + \lambda_2) \\ M_2 = \omega_1^2 + \omega_{11}^2 + \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + 4\lambda_1\lambda_2 \\ M_1 = -2[\omega_1^2 \lambda_2 + \omega_{11}^2 \lambda_1 + \lambda_1 \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2)] \\ M_0 = \omega_1^2 \omega_{11}^2 + \omega_1^2 \lambda_2^2 + \omega_{11}^2 \lambda_1^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \end{array}\right| \quad (4)$$

Der Koeffizient M_3 ist offenbar stets positiv; aus der Gleichung für M_3 geht demnach hervor, daß λ_1 und λ_2 nicht gleichzeitig positiv sein können, es kann also höchstens eine Schwingung mit negativer Dämpfung möglich sein. Wir erhalten so das Resultat, daß jedesmal nur eine der Schwingungen sich zu größeren Amplituden aufschaukeln kann, was also bei der doppelten Kopplung ebenso gilt, wie es für einfache Kopplungen bekannt ist.

Zur Berechnung der ω^2 und λ nehmen wir an, daß λ_1^2 und $\lambda_2^2 << \omega_1^1$ und ω_2^2 sind. Wir werden also in den λ quadratische und höhere Glieder neben den übrigen vernachlässigen[1]). Dann erhalten wir zur Berechnung von ω^2 folgende Gleichung:

$$\omega^4 - \omega^2 M_2 + M_0 = 0 \quad (5)$$

wobei in M_2 und M_0 ebenfalls in den Dämpfungsgliedern quadratische und höhere Glieder vernachlässigt werden. Wir berechnen ω^2 als Funktion von c_2.

[Die Gleichung (5) gibt im allgemeinen zwei Werte für ω^2; nur unter besonderen Umständen können diese beiden Werte zusammenfallen. Bei Abstimmung der Einzelkreise ($L_1 = L_2$; $c_1 = c_2$) aufeinander geschieht das z. B., wenn $\frac{c_3}{c_1} = \frac{\varkappa}{1 - \varkappa}$ ist. Die im allgemeinen getrennten Kurven für

1) Vgl. z. B. Ann. d. Phys. 68, 347, 1922.

ω_I^2 und ω_{II}^2 (vgl. die stark ausgezogenen Kurven der Fig. 2—4) haben in diesem Falle einen Punkt gemeinsam (Fig. 5).

In diesem Fall (wir beschränken uns auf $L_1 = L_2$) wird nämlich unter Vernachlässigung der Glieder, welche Dämpfungsgrößen quadratisch enthalten, und unter Vernachlässigung von $\frac{R_1}{R_i}$ gegen 1:

$$M_0 = \frac{1}{L_1 L_2 (1-\varkappa^2)(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3)},$$

was man unter Benutzung der eben erwähnten Bedingung $\frac{c_3}{c_1} = \frac{\varkappa}{1-\varkappa}$ auch so schreiben kann:

$$M_0 = \frac{\omega_1^4}{(1+\varkappa)\left(\frac{c_2}{c_1}+\varkappa\right)} = \frac{\omega_1^2}{1+\varkappa} \cdot \frac{\omega_1^2}{\frac{c_2}{c_1}+\varkappa},$$

wo $\omega_1^2 = \frac{1}{L_1 c_1}$.

Ferner wird

$$M_2 = \frac{\frac{c_2+c_3}{L_1} + \frac{c_1+c_3}{L_2} - 2\varkappa c_3 \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2}}}{(1-\varkappa^2)(c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3)}$$

$$= \frac{\omega_1^2\left(\frac{c_2}{c_1} + \frac{1+\varkappa-2\varkappa^2}{1-\varkappa}\right)}{(1+\varkappa)\left(\frac{c_2}{c_1}+\varkappa\right)} = \frac{\omega_1^2\left(\frac{c_2}{c_1}+1+2\varkappa\right)}{(1+\varkappa)\left(\frac{c_2}{c_1}+\varkappa\right)}$$

$$= \frac{\omega_1^2}{1+\varkappa} + \frac{\omega_1^2}{\frac{c_2}{c_1}+\varkappa}.$$

Die beiden Lösungen der Gleichung

$$\omega^4 - \omega^2 M_2 + M_0 = 0$$

sind also

$$\omega_I^2 = \frac{\omega_1^2}{1+\varkappa} \quad \text{und} \quad \omega_{II}^2 = \frac{\omega_1^2}{\frac{c_2}{c_1}+\varkappa}, \qquad (6)$$

wobei $L_1 = L_2$ und $\frac{c_3}{c_1} = \frac{\varkappa}{1+\varkappa}$ vorausgesetzt ist.]

Unter denselben Vernachlässigungen erhält man dann aus der Gleichung für M_1

$$-2[\omega_I^2 \lambda_2 + \omega_{II}^2 \lambda_1] = M_1$$

und aus dieser Gleichung folgt durch Kombination mit

$$-2[\lambda_1 + \lambda_2] = M_3$$

$$\lambda_I = \frac{1}{2} \frac{M_1 - \omega_I^2 M_3}{\omega_I^2 - \omega_{II}^2},$$

$$\lambda_{II} = -\frac{1}{2} \frac{M_1 - \omega_{II}^2 M_3}{\omega_I^2 - \omega_{II}^2}.$$

Nennen wir ω_I^2 die Kreisfrequenz, welche der kürzeren Welle entspricht, so ist der Nenner $\omega_I^2 - \omega_{II}^2$ positiv und es muß, damit diese Welle sich aufschaukeln kann, λ_I positiv sein, also $\omega_I^2 < \frac{M_1}{M_3}$. Damit die Welle ($\omega_{II}$, λ_2) sich aufschaukeln kann, muß entsprechend sein

$$\omega_{II}^2 > \frac{M_1}{M_3}.$$

Um zu zeigen, was für Verhältnisse hier eintreten können, sind unter bestimmten Annahmen für die Zahlenwerte erstens die beiden möglichen Kreisfrequenzen berechnet. Dabei ist angenommen, daß L_1, L_2, $\varkappa$, c_1, c_3 konstant gehalten werden, und als einzige Variable die Kapazität c_2 variiert wird. Aufgetragen ist in den Figuren als Ordinate $\frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$ bzw. $\frac{\omega_{II}^2}{\omega_1^2}$, als Abszisse das Verhältnis $\frac{c_2}{c_1}$. In allen Fällen ist angenommen: $L_1 = L_2 = 10^6$ cm: $R_1 = R_2 = 10$ Ohm; $c_1 = 450$ cm; $R_i = 10^5$ Ohm: $S = 10^{-4}$ 1/Ohm. Die obere der beiden stark ausgezogenen Kurven stellt $\frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$, die untere $\frac{\omega_{II}^2}{\omega_2^2}$ als Funktionen von $\frac{c_2}{c_1}$ dar.

Außerdem sind die Werte von $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2}$ als Funktion von $\frac{c_2}{c_1}$ in dasselbe Diagramm als schwach ausgezogene Linien eingezeichnet. Liegt diese Kurve oberhalb der Kurve für $\frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$ oder unterhalb der Kurve für $\frac{\omega_{II}^2}{\omega_1^2}$, so ist die kürzere bzw. die längere Welle möglich. Ist $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2}$ weder größer als $\frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$, noch kleiner als $\frac{\omega_{II}^2}{\omega_1^2}$, verläuft also die Kurve $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2}$ ganz zwischen den beiden Frequenzkurven, so kann keine der Wellen entstehen. Die schwach ausgezogenen Linien gelten für $R_1 = R_2 = 10$ Ohm; durch punktierte Kurven ist angedeutet, wie sich diese Linien deformieren, wenn R_1 und R_2 sehr klein oder sehr groß werden. Der Unterschied $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2}$ gegen $\frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$ bzw. gegen $\frac{\omega_{II}^2}{\omega_1^2}$ ist insofern ein rohes Maß für die entstehende stationäre Amplitude, als diese um so größer ausfallen wird, je größer der positive Wert $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{\omega_I^2}{\omega_1^2}$ sein wird.

Erläuterung zu den Diagrammen.

Fig. 2. Rein kapazitive Kopplung. (Kühn-Schaltung.) $\varkappa^2 = 0$; $\frac{c_3}{c_1} = 0.05$. Nur die längere

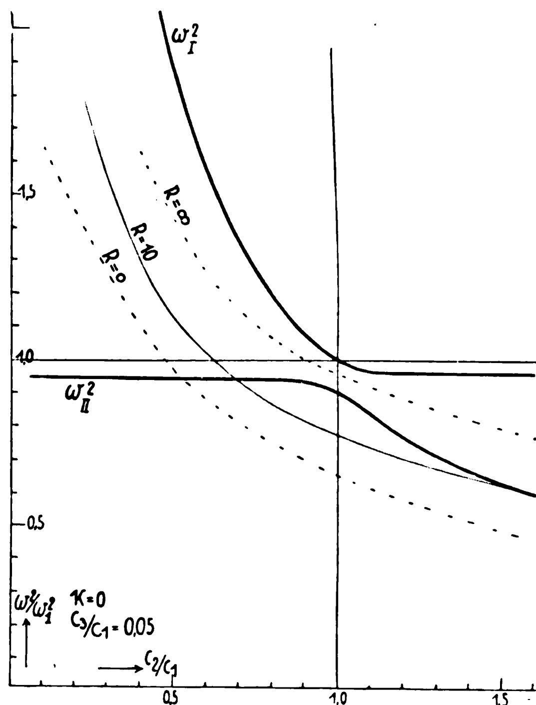


Fig. 2.

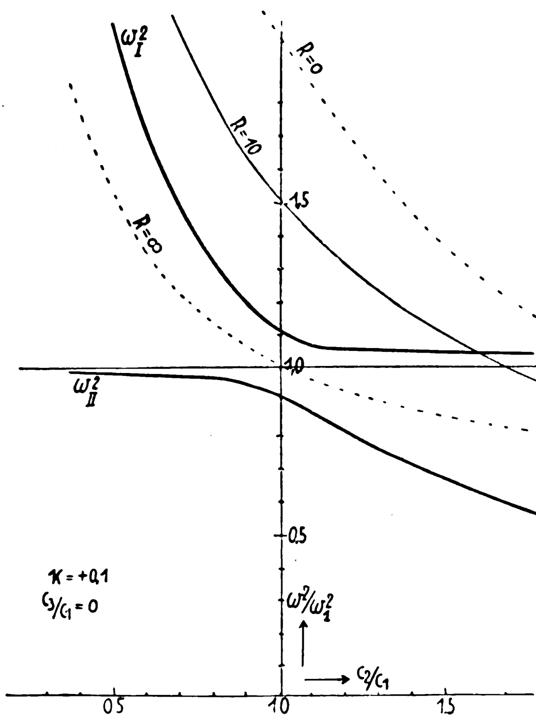


Fig. 3a.

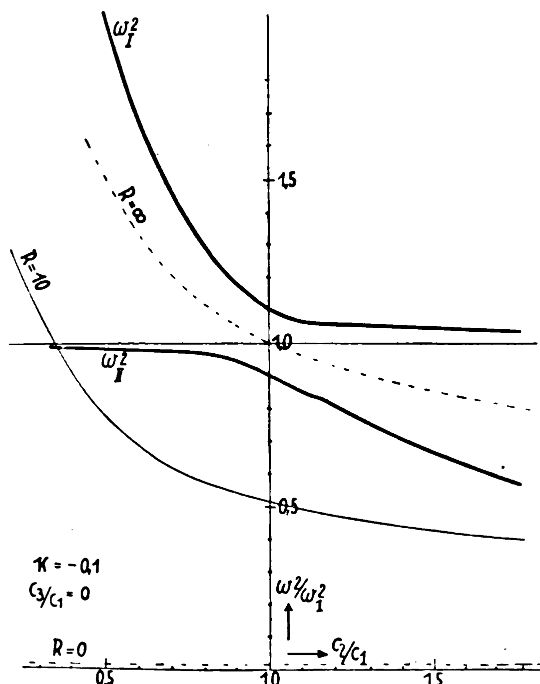


Fig. 3b.

Welle ist möglich, und zwar in einem um so größeren Bereich von Wellenlängen, je geringer die Spulendämpfung ist. Aber auch für $R_1 = R_2 = 0$ setzen Schwingungen erst bei einem gewissen Mindestwert von c_2 ein, natürlich wegen der inneren Röhrendämpfung.

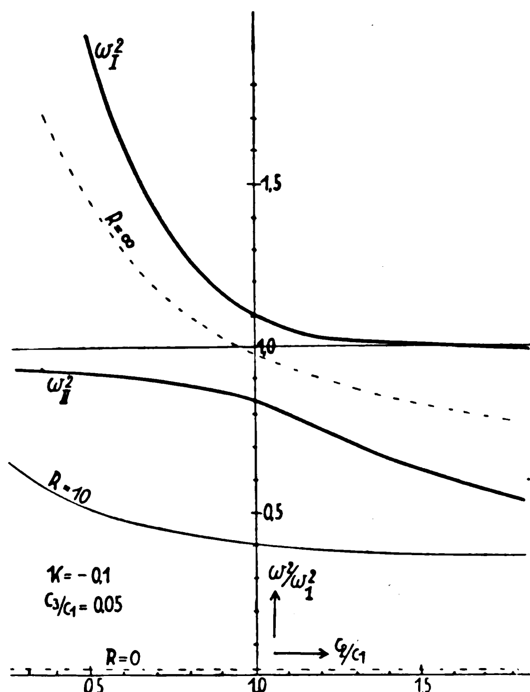


Fig. 4a.

Fig. 3a. Rein induktive Kopplung. (Meissner-Schaltung[1]). $\varkappa = +0{,}1$; $\frac{c_3}{c_1} = 0$. Nur die kürzere Welle ist möglich; die Kapazitätswerte c_2 und damit die resultierenden Wellenlängen dehnen sich nach großen c_2 oder λ Werten um so weiter aus, je kleiner die Dämpfung wird.

Fig. 3b. Wie 2a aber $\varkappa = -0{,}1$; d. h. der Kopplungssinn der Spulen ist gegen 2a vertauscht. Nur die längere Welle ist möglich.

Fig. 4a. Induktive und kapazitive Kopplung. $\varkappa = +0{,}1$; $\frac{c_3}{c_1} = 0.05$. Nur die kürzere Welle ist möglich; ganz ähnlich wie 3a.

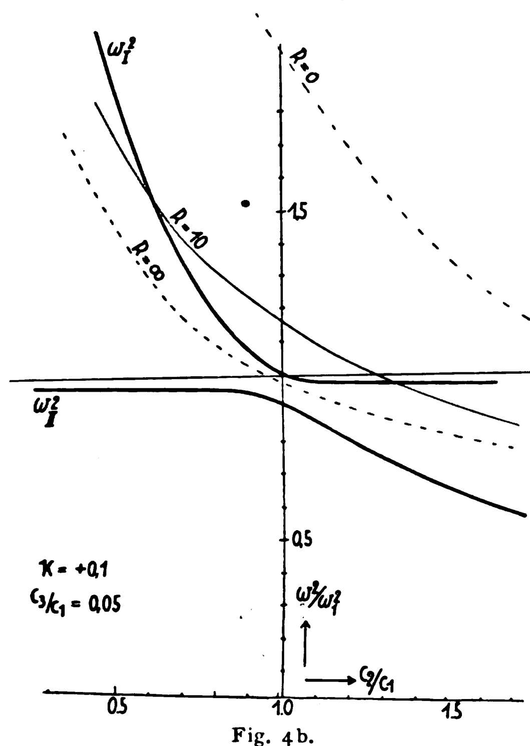


Fig. 4b.

Fig. 4b. Wie 3a aber $\varkappa = -0{,}1$; $\frac{c_3}{c_1} = 0.05$. Kopplungssinn vertauscht. Nur die längere Welle ist möglich; ganz ähnlich wie 3b. Durch Vergleich der Fig. 3a und 3b mit 4a und 4b erkennt man, daß durch das Hinzukommen der (kleinen) kapazitiven Kopplung die Differenz der beiden Kopplungsschwingungen verkleinert ist für positives $\varkappa$, vergrößert für negatives $\varkappa$. Die folgende Fig. 5 zeigt, daß durch geeignetes Abgleichen von kapazitiver und induktiver Kopplung die Frequenzkurven in einem Punkte zur Berührung gebracht werden können, ohne daß jedoch dabei die Kreise entkoppelt wären, was man schon daran erkennen kann, daß die gemeinsame Frequenz im Abstimmungsfall $c_2 = c_1$ nicht gleich der Eigenfrequenz der Einzelkreise ist.

1) Mit abstimmbarem Gitter- und Anodenkreis.

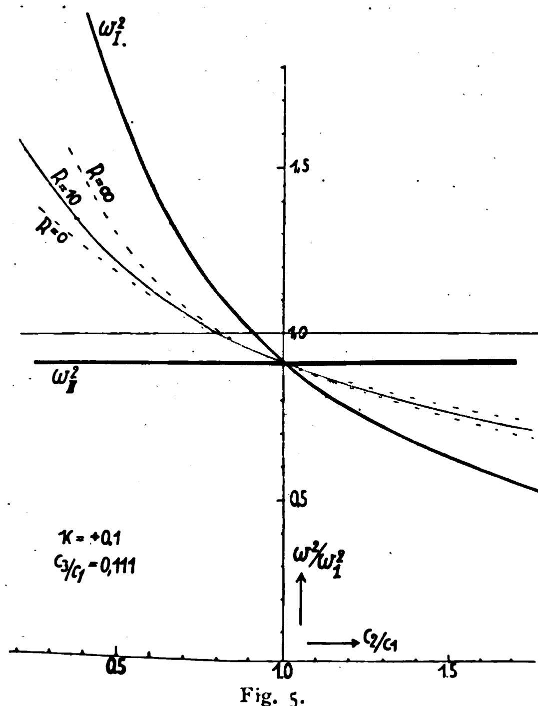


Fig. 5.

Fig. 5. Induktive und kapazitive Kopplung $\varkappa = +0{,}1$; $\frac{c_3}{c_1} = 0{,}111$. Dies ist der oben berechnete Fall. Man erkennt, daß der Gleichung (5) entsprechend die eine der Kopplungsfrequenzen unabhängig von c_2 gleich $0{,}9 \cdot \omega_1^2$ ist. Weiter sieht man, daß bei dieser Abgleichung der Kopplungen das System niemals in Schwingung geraten kann, und wenn die Dämpfungen noch so klein sind. Denn die Kurven für $\frac{M_1}{M_3}\frac{1}{\omega_1^2}$ verlaufen für beliebig kleine und beliebig große Werte der Widerstände R_1 und R_2 stets zwischen den beiden Frequenzkurven[1]).

Macht man die kapazitive Kopplung größer als den kritischen Wert der Fig. 5, so erhält man wieder Kurven, die offenbar den Typus von Fig. 2 haben müssen.

1) Ich komme in kurzem auf diesen Fall noch zurück.

Würzburg, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 15. Dezember 1924.)

Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau.

Von G. Hoffmann.

Die durchdringende Strahlung, wie wir sie im Tiefland mit dem üblichen, geschlossenen Ionisationsgefäß beobachten, nehmen wir nach den bisherigen Ergebnissen als zusammengesetzt an aus der γ-Strahlung der in der umgebenden Materie verteilten radioaktiven Substanzen und aus einer Strahlung besonderen Charakters, der Höhenstrahlung. Die γ-Strahlung der Umgebung besitzt örtlich stark verschiedene Größe, die auch unter atmosphärischen Einflüssen zeitlich erheblich variieren kann, so daß dadurch die Untersuchung der Höhenstrahlung in ihrem zeitlichen Verlauf sehr erschwert wird. Deshalb ist es notwendig, Beobachtungen im Hochgebirge auszuführen, wo der Anteil der Höhenstrahlung auf ein Mehrfaches gesteigert wird. Diese Aufgabe ist von verschiedenen Seiten in Angriff genommen. Kolhörster[1]) glaubte aus seinen Messungen im Juli 1923 auf Alpengletschern eine deutliche tägliche Periode der Höhenstrahlung konstatieren zu können; er schloß unter Vorbehalt genauerer Bestätigung aus seinen Beobachtungen, daß diese Strahlung aus bestimmten Teilen des Fixsternhimmels käme.

Die zunächst ziemlich einfach aussehende Aufgabe, fortlaufende Registrierung der durchdringenden Strahlung durchzuführen, wird dadurch verwickelt, daß thermische Störungen und Isolatoreneinflüsse der elektrometrischen Anordnung sorgfältig ausgeschaltet werden müssen. Ferner erschwert, daß neben der Ionisation der Strahlung noch eine selbständige Eigenionisation des Gefäßes einhergeht, die an Größe die Wirkung von außen überragt. Trotzdem ist namentlich durch die Messungen von Kolhörster die Tatsache als experimentell gesichert anzusehen, daß die Höhenstrahlung ein Durchdringungsvermögen besitzt, das etwa 10 mal so groß ist, als die härteste γ-Strahlung bekannter radioaktiver Substanzen. Aus dieser Tatsache und der Größe der Höhenstrahlung, die bei Ballonhochfahrten gemessen ist, ergibt sich die Intensität der Höhenstrahlung im Meeresniveau zu etwa 1 J in Luft bei 760 mm und 0^0. (J = Bildung von einem Ionenpaar pro ccm und sec [2]).

Zur Untersuchung schwacher radioaktiver Wirkung habe ich nun ein Ionisationsgefäß ausgebildet, das sich durch weitgehende Beseitigung der Wirkung der Wandstrahlung auszeichnet[1]). Es beruht darauf, daß durch genügende Verfeinerung der elektrometrischen Messung die α-Ionisationen sich als Einzelimpulse abtrennen. Gibt man nun dem Ionisationsraum keine Wandbegrenzung, sondern trennt durch ein von wenigen Drähten gebildetes Netz einen zentralen Teil in einem größeren Gefäß als Ionisationsraum ab, so ist es möglich, die Zahl der α-Ionisationen so stark zu reduzieren, daß sie als seltene Einzelereignisse auftreten (3 bis 5 stündlich) und dazwischen Zeiten liegen, in denen gleichförmige Elektrometerbewegung allein β- und γ-Strahlung anzeigt. Fig. 1 erläutert die Versuchsanordnung. Das Netz N in dem Druckgefäß K besteht aus drei zueinander senkrecht stehenden Drahtringen von etwa 8 cm Durchmesser; N liegt an etwa 500 Volt Spannung. Die zentrale Auffangelektrode führt unmittelbar hinab zu einem Spezialelektrometer E, dessen Zeigerbewegung auf photographischem Papier registriert wird. Die Registrierkurven zeigen entsprechend der Aufladung gleichmäßig geneigte Linien, gelegentlich unterbrochen durch α-Stöße. Ausschnitte aus derartigen Registrierkurven sind der oben zitierten Arbeit beigefügt. Die Registrierungen laufen völlig automatisch. Alle Stunden führt eine Schaltuhr das Instrument in die Ausgangslage zurück. Die Neigung der erhaltenen Kurven gibt stündlich einen Wert für den Ionisationsstrom. Der gleichförmige Reststrom, der im speziellen bei

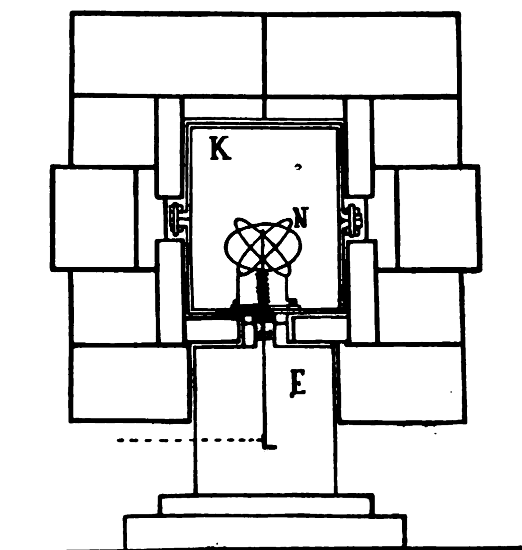


Fig. 1.

1) W. Kolhörster, Ber. d. Berl. Akad. **34**, 366, 1923. Eine ausführliche Literaturübersicht gibt A. Wigand in einem zusammenfassenden Bericht über dieses Gebiet, der kürzlich erschienen ist: diese Zeitschr. **25**, 445, 1924.

2) Vgl. A. Wigand, l. c.

1) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **25**, 177, 1924.

diesem Untersuchungsgefäß auftrat, ohne daß Substanzen eingebracht waren, betrug 4,7 *J* (reduziert auf Luft 760 mm, 0^0; bei den Beobachtungen wurde damals meist CO_2, 1300 mm *Hg* angewandt). Um schwache radioaktive Wirkungen konstatieren zu können, ist es wünschenswert, diesen Reststrom möglichst klein und konstant zu machen. Aus diesem Grunde wurde damals das Ionisationsgefäß außen mit einem Bleimantel (3 cm Stärke) umgeben. Es war nun sehr bemerkenswert, daß dieser Bleimantel, der das Ionisationsgefäß nicht einmal ganz vollständig umgab, diesen Reststrom auf 1,56 *J* reduzierte, d. h. auf 33 Proz. seines Wertes. Die Kontrolluntersuchung der Anordnung mit einem Radiumpräparat ergab, daß der Bleimantel die γ-Strahlenwirkung des Radiums auf 29 Proz. verkleinerte in Übereinstimmung mit dem sonst gemessenen Absorptionsvermögen von Blei. Die auffallend starke Wirkung des Bleimantels auf den Reststrom zeigt, daß der von α-Ionisationen gereinigte Reststrom fast ausschließlich durch Strahlung von außen her bedingt wird.

Die erzielten Erfolge ließen es als aussichtsreich erscheinen, die Anordnung zur Untersuchung der Höhenstrahlung weiter auszubauen. Zu diesem Ende wurde die Apparatur mit einem aus einzelnen passend gegossenen Blöcken zusammengesetzten zweiten Bleipanzer (9 cm Stärke) umgeben, so daß jetzt im ganzen ein ca 12 cm dicker Panzer die Anordnung umgibt. (Vgl. Fig. 1.) Diese 12 cm Blei sollten rechnungsmäßig die γ-Strahlen des Radiums bis auf 1 Proz. schwächen und das wurde auch durch Kontrollversuche bestätigt. Dagegen sollte dieser Panzer nach dem Kolhörsterschen Absorptionskoeffizienten die Höhenstrahlung noch zu 60 Proz. durchlassen, so daß diese noch mit 0,6 *J* (Luft, 0^0, 760 mm) zur Wirkung kommt. Die Messungen ergaben für den 12 cm Panzer einen um 1,0 *J* als Mittelwert schwankenden Reststrom. Er ist also nach diesen Zahlen um mehr als die Hälfte durch Höhenstrahlung bedingt.

Vergleichen wir hiermit, daß bei Kolhörsters Messungen auf dem Jungfraujoch 1923 die Höhenstrahlung in Apparat 5 mit 22 Proz., in Apparat 8 mit 33 Proz. beteiligt war, so zeigt sich, daß durch die Ausschaltung der Wandstrahlung der Anteil der Höhenstrahlung im Gesamteffekt noch mehr gesteigert wird als durch den Transport ins Hochgebirge. Erschwert ist die Messung mit der hier geschilderten Apparatur dadurch, daß der Ionisationsraum und damit auch der Gesamtstrom etwa 30 mal kleiner ist, im gleichen Maße auch die Elektrometeranordnung empfindlicher sein muß. Andererseits kann man im festen Gebäude für Temperaturkonstanz und ähnliches ganz anders sorgen, wie auf einer Gletscheroberfläche. Die Bleipanzeranordnung hat ferner den prinzipiellen Vorteil, daß infolge der Panzerung jede Schwankung des Reststromes durch Variation des Radiumgehaltes der Umgebung ausgeschlossen ist. Der Bleimantel bewirkt durch seinen Gehalt an radioaktiver Substanz eine zeitlich konstante Ionisation, die in dem Rest von 0,4 *J* enthalten sein muß, welcher nach Abzug der Höhenstrahlung von der Gesamtionisation übrig bleibt.

Die Verwendung des Bleis als Schirmsubstanz, die wegen des hohen Absorptionsvermögens erwünscht ist, unterliegt zunächst Bedenken, weil Blei mehr radioaktive Substanzen enthält als gewöhnliche Materie. Es handelt sich hier aber nur um einen Gehalt an dem mit ihm isotopen *Ra D*, das wesentlich durch das hieraus sich entwickelnde *Ra F* (Polonium) mit α-Strahlung wirksam ist. Daß die erhöhte Ionisation in Gefäßen aus Blei durch α-Strahlung bedingt ist, geben schon Elster und Geitel[1]) an. Der *Ra*-Gehalt und dadurch bedingte γ-Strahlung ist bei Blei nicht größer als bei anderen Substanzen. Daher ist 100 jähriges Blei nicht aktiver als jedes andere Metall[2]). Aus dem Absorptionsvermögen der γ-Strahlung des *Ra C* in Blei und der Eveschen Zahl läßt sich die in einem beliebig dicken Bleigefäß auftretende Ionisierung durch γ-Strahlung berechnen. Nach bekannter Formel[3]) ergibt sich so, daß der oben gefundene Ionisationsrest von 0,4 *J* durch einen *Ra*-Gehalt von $0{,}5 \cdot 10^{-12}\ \frac{g\,Ra}{g\,Pb}$ erzeugt werden würde. Da jedoch eine gewisse Ionisation auf Rechnung des Gefäßes selbst zu setzen sein wird, wird der *Ra*-Gehalt des Bleies wohl nicht größer sein als der einer früher gelegentlich[4]) untersuchten Messingprobe, für die ich den Wert $0{,}2 \cdot 10^{-12}\ \frac{g\,Ra}{g\ \text{Metall}}$ ermittelte. Der Verwendung des Bleis als Abschirmungsmaterial stehen also keine Bedenken entgegen.

Um das mit dieser Anordnung bisher Erreichte zu illustrieren, sei aus der Reihe der Registrierungen eine über 6 aufeinander folgende Tage laufende Beobachtungsreihe in folgender Tabelle wiedergegeben.

Die aus den Neigungen der stündlich gezeichneten Registrierkurven folgenden Strom-

1) Elster u. Geitel, Physik. Zeitschr. 9, 289, 1908.
2) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. 25, 177, 1924.
3) Vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität 1916.
4) G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 435.

Registrierungen mit 12 cm-Bleipanzer.

Zeit	27. Juli	28. Juli	29. Juli	30. Juli	31. Juli	1. August	2. August	Mittel
1 h	—	—	1,07	1,05	—	0,91	0,99	1,005
2	—	—	0,99	1,09	—	0,94	1,04	1,015
3	—	—	0,96	1,08	—	0,97	1,02	1,007
4	—	—	0,96	1,05	—	0,99	0,99	1,000
5	—	—	1,02	1,00	—	1,04	0,96	1,005
6	—	—	1,01	1,04	—	0,98	0,97	1,000
7	—	—	0,99	1,05	—	0,93	1,05	1,005
8	—	—	1,01	1,07	—	0,90	1,02	1,000
9	—	—	1,00	1,05	—	—	—	1,025
10	—	—	1,03	1,00	—	—	—	1,015
11	1,01	—	1,05	1,05	—	1,08	—	1,047
12	0,96	1,07	1,06	0,99	—	1,02	—	1,020
13	0,95	1,05	—	—	—	0,98	—	0,994
14	0,96	1,04	0,99	—	—	0,97	—	0,990
15	0,92	1,03	0,96	—	—	1,01	—	0,980
16	0,92	1,04	1,00	—	—	1,03	—	0,997
17	0,97	1,06	1,02	—	—	0,99	—	1,010
18	0,98	1,03	1,02	—	0,91	1,02	—	0,990
19	0,98	1,03	1,04	—	0,90	—	—	0,990
20	1,03	—	1,05	—	0,86	—	—	0,980
21	—	—	1,04	—	0,91	0,97	—	0,973
22	—	0,99	—	—	0,98	0,98	—	0,983
23	—	1,02	—	—	1,00	0,97	—	0,997
24	—	1,03	—	—	0,91	1,02	—	0,987

werte sind für eine mittlere Zeit eingetragen. Zweimal täglich wurde die Druckluftfüllung erneuert zur Beseitigung gebildeter Emanation, dadurch sind Lücken innerhalb der Aufzeichnung bedingt. In Fig. 2 sind die Beobachtungswerte und die Mittelwerte durch gerade Linienzüge verbunden. Der Reststrom zeigt über eine Reihe von Stunden sich hinziehende Schwankungen, deren Maxima 5 bis 10 Proz. vom Mittelwert abweichen. Eine tägliche Periode wird von diesen Schwankungen zunächst nicht angezeigt, denn die Schwankungen heben sich bei Mittelbildung so weit gegenseitig auf, daß diese Mittelwerte, wie die letzte Kolonne der Tabelle zeigt, nur 2 bis 5 Proz. Abweichung haben.

Die Beobachtungen geben also zunächst den Kolhörsterschen Feststellungen einer täglichen Periode keine Stütze. Doch müssen zur Mittelwertsbildung die Ergebnisse künftiger Beobachtungsreihen abgewartet werden, bevor sich weitere Schlüsse ziehen lassen. Sollten kosmische Einflüsse im Spiel sein, so muß erwartet werden, daß tägliche Perioden sich bilden, wenn Beobachtungen gleicher Sternzeit zusammen genommen werden, außerdem aber durch Bleischirm dafür gesorgt wird, daß nur die Strahlung aus bestimmten Winkelbereichen

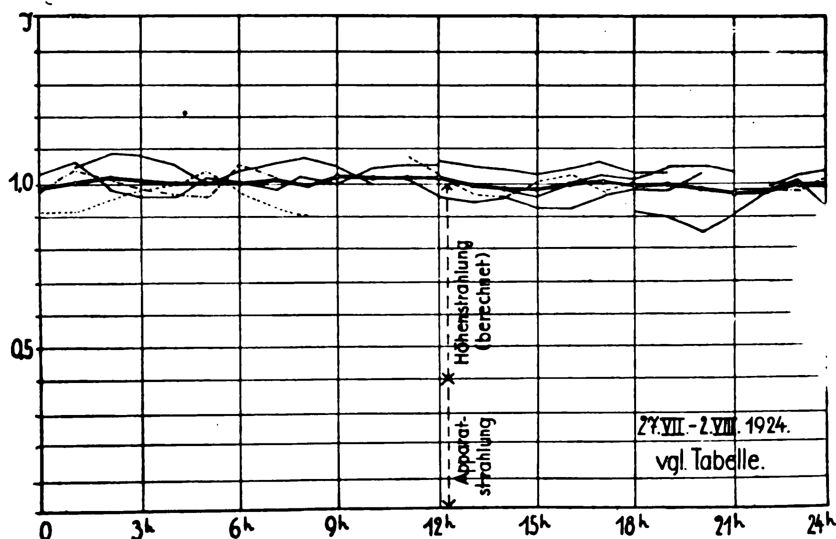


Fig. 2.

wirksam ist. Zur effektiven Ausblendung der Höhenstrahlung müßten Bleiwände von 30 bis 50 cm Stärke angewandt werden.

Es soll an Versuche mit derartigen Wänden herangegangen werden, wenn noch einige andere Fragen der Versuchsanordnung geklärt sind. Daß etwa die Schwankungen in den mitgeteilten Beobachtungsreihen auf Temperatureinflüssen beruhen, ist nach den bisherigen Erfahrungen ausgeschlossen. Während der Beobachtungsreihen wurde der gegen thermische Änderungen gut geschützte Raum nur möglichst kurze Zeit betreten. Die Temperaturschwankungen waren während der angegebenen Beobachtungsreihen kleiner wie $\pm 0{,}1^0$. Die Elektrometerempfindlichkeit (1 mm = 5200 EQ; wirksames Volumen 194 ccm, Füllung: Luft, 1300 mm Hg, 16,5^0, gleichförmiger Gang 3,61 mm/Min.) wird von diesen Änderungen nicht merklich berührt. Die im Beobachtungsraum aufgestellte Akkumulatorenbatterie zur Erzeugung der Spannung am Netz kann durch Spannungsänderungen influenzierend wirken, aber auch dieser Einfluß läßt sich als klein abschätzen gegen die beobachteten Schwankungen. Daß veränderliche Ströme durch die Masse des Isolators gehen, ist nach den günstigen Erfahrungen mit evakuiertem Ionisationsraume (vgl. die zitierte Arbeit) ausgeschlossen. Es könnten Ströme über die Oberfläche des Isolators gehen, wenn der Ionisationsraum mit Gas gefüllt ist. Hiergegen sprechen jedoch die Erfahrungen mit + und — geladenem Netz. Ferner liegt der Isolator zwischen Metallteilen, deren Spannungsdifferenz nie größer ist als $^1/_{10}$ Volt, und zwar stets wiederholend in der gleichen Weise. Um jedoch hier Störungen zu erkennen, sind fortlaufende Registrierungen geplant mit abwechselnd normalem und verkleinertem Ionisationsraum, um die Schwankungen des Ionisationseffektes gegen Isolatoränderungen unterscheiden zu können. Auch wird durch einen empfindlichen Thermographen die Raumtemperatur sorgfältig kontrolliert werden.

Da aber diese Messungen noch längere Zeit in Anspruch nehmen, so glaubte ich, doch schon durch diesen kurzen Vorbericht die angewandte Methode zur Darstellung bringen zu sollen. Für Gewährung von Mitteln zur Beschaffung von Blei für den 12 cm-Panzer bin ich dem Königsberger Universitätsbund zu besonderem Danke verpflichtet.

Königsberg i. Pr., November 1924.

(Eingegangen 13. November 1924.)

Ein Versuch zum Nachweis einer etwaigen einseitigen Intensitätsverteilung beim Emissionsprozeß. II[1]).

Von Georg Joos.

Auf dem Bonner Physikertag wurde eine Anordnung beschrieben zum Nachweis von Schwankungserscheinungen infolge einseitiger Intensitätsverteilung beim elementaren Emissionsprozeß („Nadelstrahlung"). Diese Anordnung wurde wesentlich verbessert, und es wurden damit längere Zählreihen aufgenommen. Da diese Zählungen infolge meiner Übersiedlung nach Jena zunächst unterbrochen werden mußten und das Ergebnis durch weitere Reihen nicht mehr beeinflußt werden dürfte, möge als Abschluß der Versuche ein kurzer Bericht hierüber gestattet sein.

Optische Anordnung: Statt des früher benützten oberflächenversilberten Hohlspiegels wurde eine massive Glashalbkugel rückwärts versilbert und das szintillierende Präparat unter optischem Kontakt nahe in den Mittelpunkt der Halbkugel gebracht. Bekanntlich erhält man so auch noch bei Öffnungswinkeln von nahe 90^0 eine scharfe Abbildung in natürlicher Größe. Auf diese Weise blieb die für die ganze Methode unerläßliche Forderung erfüllt, daß die Apertur des Spiegels mindestens ebenso groß ist wie die des Mikroskopobjektivs.

Erzeugung der Szintillationen: Wie schon in der ersten Mitteilung betont, ist gegen die Verwendung von Sidot-Blendekristalliten das Bedenken zu erheben, daß der Austritt des Lichts etwa durch Totalreflexion nicht nach allen Seiten gleichmäßig erfolgen könnte, wodurch eine einseitige Verteilung vorgetäuscht werden kann — ein Einwand, der sich im Verlauf der Versuche als sehr berechtigt erwies. — Deshalb wurden zunächst Versuche mit einem von Herrn Professor Dr. Regener dankenswerterweise zur Verfügung gestellten Diamantdünnschliff ausgeführt. Da zur Erzeugung größter Lichtstärke sowohl zwischen Spiegel und Diamant als zwischen dem Deckgläschen, auf dem der Diamant befestigt war, und dem Mikroskopobjektiv Ölimmersion angewandt werden mußte, konnten die α-Strahlen nur dadurch an den Diamant herangebracht werden, daß die Immersionsflüssigkeit durch Stehen in einer *Th-Em*-Atmosphäre mit *Th-Em*, bzw. deren Zerfallsprodukten gesättigt wurde. Aber selbst bei dem lichtstärksten Objektiv, einem Zeiß-Apochromaten mit n. A. 1,4, für dessen Überlassung ich der Helmholtz-Gesellschaft zu großem Dank verpflichtet bin, waren die Szin-

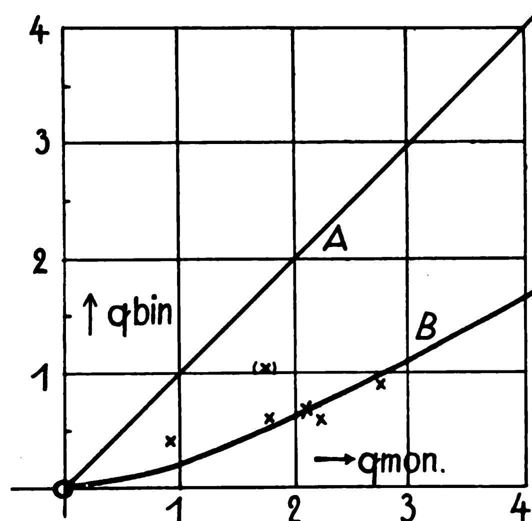
1) Vgl. diese Zeitschr. **24**, 249, 1923.

tillationen noch so schwach, daß sie mit dem Doppelokular nicht mehr wahrgenommen werden konnten. Monokulare Beobachtung, die möglich war, ist nach den früheren Ausführungen wertlos.

Es wurde daher auf Sidotblende zurückgegriffen. Durch Einbetten feinster, sorgfältig ausgesiebter Kriställchen in Monobromnaphthalin und Einschluß zwischen zwei Deckgläschen wurde eine dünne, nahezu völlig durchsichtige Schicht gewonnen, die ebenso scharfe Szintillationen wie der Diamantschliff gab. Die α-strahlende Substanz wurde bei dem schließlich angewandten Verfahren dadurch zwischen die beiden Gläschen gebracht, daß diese vor dem Versuch in leicht reibende Berührung mit einer auf einem Kupferstempel niedergeschlagenen Poloniumschicht, die ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Fajans verdanke, gebracht wurden. Die wenigen Atome, die so auf das Glas übertragen wurden und die sich natürlich optisch in keiner Weise bemerkbar machten, genügten, um Szintillationen in der gewünschten Häufigkeit (etwa eine pro Sekunde) hervorzurufen. Nach einiger Übung machte auch die richtige Dosierung keine Schwierigkeiten.

Zur Beobachtung dieser Szintillationen wurde ein lichtschwaches Objektiv benutzt, so daß nur ein Bruchteil der naturgemäß verschieden hellen Blitze wahrnehmbar war. Zur Fixierung der Blickrichtung wurde das Präparat mit einer regulierbaren Dunkelkammerlampe so schwach beleuchtet, daß das Gesichtsfeld eben als graue Scheibe erschien. Die Zählungen selbst wurden zur Abkürzung der Adaption nachts ausgeführt. Außerdem wurde vor Beginn der Zählung etwa 1 Stunde in völliger Dunkelheit gewartet, so daß das Maximum an Lichtempfindlichkeit gewährleistet war. Nach ungefähr zweiminutigem Zählen mußte zur Erholung der Augen eine Ruhepause eingeschaltet werden. Länger wie 2 Stunden konnte in einer Nacht nicht beobachtet werden, da sich dann störende Ermüdungserscheinungen (Auftreten grüner Flecken im Gesichtsfeld) zeigten. Es wurden so pro Nacht etwa 200 Blitze gezählt, wovon die Hälfte mit beiden Augen, je $^1/_4$ mit dem rechten und linken Auge allein beobachtet wurde.

Ergebnisse: Wie schon in der ersten Mitteilung ausführlich begründet, ist für die Beantwortung der gestellten Frage lediglich der Vergleich des Anteils der einseitigen Blitze bei monokularer und bei binokularer Beobachtung maßgebend. Es ist daher in Fig. 1 als Abszisse das Verhältnis der Zahl der einseitigen Blitze zu der der Doppelblitze bei monokularer, als Ordinate dieselbe Größe bei binokularer Beob-



achtung eingetragen. In dieselbe Figur sind 2 Kurven eingetragen: *A* eine unter 45° geneigte Gerade, auf die die Punkte fallen müßten, wenn die einseitige Energieverteilung bei der Emission stattgefunden hätte, diese bei der Teilung des Strahlengangs im Doppelokular erhalten bliebe und das Auge fehlerfrei wäre. *B* eine aus elementaren Wahrscheinlichkeitsüberlegungen gewonnene Kurve (vgl. die erste Mitteilung!), auf welche die Beobachtungspunkte zu liegen kommen, wenn alle Schwankungserscheinungen durch das Auge verursacht sind und die Intensitätsverteilung tatsächlich symmetrisch ist.

Wie man sieht, fallen die Punkte, mit Ausnahme eines einzigen ganz in die Nähe der Kurve *B*. Bei der Versuchsreihe, die dem herausfallenden Punkt entspricht, war im Protokoll vermerkt: Linkes Auge von Vorversuchen ermüdet. Sofern also die einfachen Überlegungen, die zur Ableitung der Kurve *B* dienten, zu Recht bestehen, spricht das endgültige Ergebnis im Gegensatz zu den Vorversuchen gegen die Annahme einer einseitigen Verteilung bei der Emission.

Nicht berücksichtigt wurde bei der Ableitung der Kurve *B* die Möglichkeit, daß beim binokularen Sehen eine Addition der beiden Reize stattfinde, so daß die Reizschwelle an sich dadurch gedrückt wird[1]). Zur Beantwortung dieser Frage angestellte Versuche ergaben, daß bei monokularer Beobachtung in derselben Zeit nur 65 Proz. der bei binokularer Beobachtung gesehenen Blitze wahrge-

1) Vgl. insbesondere H. Piper, Zeitschr. f. Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane **32**, 161, 1903. Den Hinweis auf die einschlägige Literatur, sowie andere höchst wertvolle Ratschläge in dieser Frage verdanke ich Herrn Geheimrat v. Kries-Freiburg.

nommen wurden. Dies beweist allerdings noch nicht die Herabsetzung der Reizschwelle bei binokularem Sehen, sondern kann auch dadurch erklärt werden, daß bei binokularem Sehen die Wahrscheinlichkeit größer wird, daß wenigstens in einem Auge eine hinreichend empfindliche Stelle getroffen wird. Jedenfalls kann aber, wenn bei der Emission eine einseitige Intensitätsverteilung stattgefunden hat, durch eine derartige Addition der Reize der Anteil der einseitigen Blitze bei binokularer Beobachtung nicht wesentlich zurückgehen, denn der zunächst eintretende Rückgang einseitiger Blitze wird wieder aufgehoben durch einen Zuwachs infolge solcher Blitze, von denen bei monokularer Beobachtung beide unter, bei binokularer aber der stärkere über dem Schwellenwert liegt.

Zusammenfassung: Die in Mitteilung 1 beschriebene Anordnung wurde verbessert und es wurden etwa 1500 Blitze gezählt. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für das Auftreten von Schwankungen infolge einseitiger Intensitätsverteilung beim Emissionsprozeß. Bei der Unzuverlässigkeit des menschlichen Auges, das sich durch keine objektive Registrierung ersetzen läßt, kann dies aber lediglich als ein Indizium gegen die Annahme einer einseitigen Intensitätsverteilung gewertet werden. Ein ebensolches Indizium ist auch die Tatsache einer optischen Abbildung der Diamantblitze bei Öffnungswinkeln von nahezu 90°, die eine Kohärenz der unter so verschiedenen Winkeln abgehenden Strahlen beweist.

Jena, November 1924.

(Eingegangen 9. Dezember 1924.)

Einige Beobachtungen über künstliche Doppelbrechung durch Temperaturungleichheit.

Von Walter König.

In der Festschrift für Elster und Geitel[1]) habe ich vor neun Jahren den Nachweis elastischer Spannungen in ringförmigen Körpern mit Hilfe künstlicher Doppelbrechung behandelt. Die damals durch mechanische, radial wirkende Druckkräfte hervorgerufenen Erscheinungen stehen in engster Beziehung zu den Erscheinungen künstlicher Doppelbrechung, die durch ein radiales Temperaturgefälle hervorgerufen werden, wie sie Franz Neumann in seiner berühmten Arbeit „über die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes in komprimierten oder ungleichmäßig erwärmten, unkristallinischen Körpern" eingehend beschrieben und berechnet hat[1]). Ich habe in meiner oben genannten Arbeit, die vor allem darauf eingestellt war, die Prinzipien der Konstruktion der Mantelgeschütze durch einfache Versuche zu erläutern, versäumt, auf diese Beziehungen zu der Neumannschen Arbeit hinzuweisen, und möchte mir erlauben, dies heute in Kürze nachzuholen.

Bei mechanischer Beanspruchung bestehen folgende Gesetzmäßigkeiten. Eine kreisförmige Vollscheibe, die an ihrem Rande gleichmäßig verteilten radialen Druck- oder Zugkräften unterliegt, zeigt keinerlei Doppelbrechung, wenn man senkrecht durch sie hindurch sieht, ebenso wie ein dreidimensionaler Körper durch gleichmäßige Zusammendrückung nicht doppelbrechend wird. Eine Scheibe mit einem Loch dagegen, ein Kreisring, zeigt eine von innen nach außen abnehmende Doppelbrechung mit kreisförmigen Isochromaten, gleichviel ob der Innenrand oder der Außenrand gleichmäßig verteilten Druckkräften unterworfen wird; nur ist der Charakter der Doppelbrechung in den beiden Fällen entgegengesetzt. Ist andrerseits die kreisförmige Platte keiner mechanischen Beanspruchung unterworfen, besteht aber in ihr ein radiales Temperaturgefälle, so gelten nach F. Neumann folgende Gesetzmäßigkeiten. Bei einer Vollscheibe entsteht eine konzentrisch verteilte Doppelbrechung, deren Größe an jeder Stelle proportional ist dem Temperaturunterschied zwischen der Temperatur an der betrachteten Stelle und der Mitteltemperatur des von dieser Stelle aus nach innen zu gelegenen Teiles der Kreisscheibe. Die Doppelbrechung ist daher im Mittelpunkt null und hat in der ganzen Scheibe denselben Charakter. Ist das Temperaturgefälle von innen nach außen gerichtet, so ist die Doppelbrechung von der gleichen Art wie bei einem von innen gedrückten Ringe (vgl. Fig. 2 und 3 der Tafel II meiner oben genannten Arbeit); bei umgekehrtem Temperaturgefälle von der Art eines von außen gedrückten Ringes (vgl. Fig. 4 und 5 derselben Tafel). Diese Beziehungen zu den mechanisch hervorgerufenen Erscheinungen dürften ohne weiteres verständlich sein; nur ist folgendes zu beachten. Wird der zentrale Teil einer Kreisscheibe erhitzt, so bewirkt die Ausdehnung der erhitzten Teile für die ganze äußere Umgebung eine Spannung in Gestalt

1) Arbeiten aus den Gebieten der Physik, Mathematik und Chemie. Festschrift S. 363—380. Braunschweig 1915.

1) F. Neumann, Abhdlg. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1841/1842. Gesammelte Werke, 3. Bd., S. 1—254. Vgl. auch Lord Rayleigh, Phil. Mag. 1, 169—178, 1901; Scientific Papers, Vol. IV, p. 502—510.

eines radial nach außen wirkenden Druckes, die sich sofort auch da bemerkbar macht, wo noch gar keine Temperaturänderung eingetreten ist. Man nimmt das wahr, wenn man auf eine größere Spiegelglasplatte einen erhitzten Metallzylinder von nicht zu kleinem Durchmesser aufsetzt. Ich benutzte eine Spiegelglasscheibe von 6 mm Dicke und als Metallzylinder das 200 g-Stück eines Messinggewichtssatzes, das einen Durchmesser von 45,8 mm hatte. Wurde dies in einem Luftbade auf ca. 200° erhitzt, und auf die Glasplatte gelegt, so trat sofort die beschriebene Art der Doppelbrechung auch in weiterem Abstande von der Erhitzungsstelle auf. Erzeugt man dagegen ein nach innen gerichtetes Temperaturgefälle, indem man einen ebenso erhitzten dicken Metallring (innerer Durchmesser 50 mm, äußerer 68 mm, Dicke 13 mm) auf die Glasplatte aufsetzt, oder auch eine runde Glasplatte in den erhitzten Metallring hineinlegt, so können die durch die Erhitzung unter dem Ringe, bzw. am Rande der Scheibe entstehenden Spannungen nach innen zu keine Doppelbrechung bewirken, entsprechend dem Verhalten einer Vollscheibe, sondern die Erscheinungen der Doppelbrechung entwickeln sich nur allmählich in dem Maße, als das Temperaturgefälle in das Innere der Platte fortschreitet. Der Charakter dieser Doppelbrechung entspricht der durch äußeren Druck in einem Ringe hervorgerufenen. Außerhalb des Ringes entsteht natürlich wieder die einem inneren Druck entsprechende Doppelbrechung. Der Gegensatz beider gleichzeitig entstehenden Arten von Doppelbrechung läßt sich bei diesem Versuche mit dem heißen Ringe sehr schön demonstrieren. Hebt man den Ring auf, so liegt unter ihm eine neutrale Zone. Bei dem Versuche mit dem Messingzylinder dagegen, der erhitzt auf die Scheibe gelegt wurde, zeigte sich beim Abheben des Zylinders unter ihm die gleiche Art der Doppelbrechung, wie sie außen besteht, nach dem Zentrum hin auf Null abnehmend. Das Maximum der Doppelbrechung liegt in diesem Falle etwas außerhalb des Randes des Zylinders.

F. Neumann hat auch den Fall der radialen Temperaturverteilung in einem Ringe behandelt und gezeigt, daß in diesem Falle stets beide entgegengesetzte Arten von Doppelbrechung auftreten, durch eine neutrale Zone voneinander getrennt. Ist das Temperaturgefälle von innen nach außen gerichtet, so stehen die äußeren Teile unter dem Druck der stärker erwärmten inneren, und die innern unter dem Gegendruck der äußeren kälteren Teile, und umgekehrt bei einem von außen nach innen gerichteten Temperaturgefälle. Diese Erscheinungen lassen sich in ausgezeichneter Weise an den von mir bei meiner früheren Arbeit benutzten Glasringen beobachten. Ihre Maße sind: Dicke 9 mm, äußerer Durchmesser 50 mm, Durchmesser des inneren Loches 15,7 mm. Will man den von Neumann berechneten Fall des stationären Temperaturzustandes verwirklichen, so kann man, wie es Neumann getan hat, ein von den Dämpfen siedenden Wassers durchströmtes Rohr durch das Loch des Ringes hindurchstecken. Einfacher ist es, einen die Öffnung nahezu ausfüllenden Metallbolzen, nachdem man ihn auf etwa 200° erhitzt hat, in das Loch einzuführen. Man kann auf diese Weise sehr bequem beobachten, wie sich die Doppelbrechung von innen heraus entwickelt, wie sich die neutrale Zone ausbildet und sich allmählich noch etwas erweitert; sie erreichte bei meinen Versuchen einen Durchmesser von 23,5 mm. Besonders schön sind die Erscheinungen zu beobachten, wenn man sie nicht im linear polarisierten, sondern im zirkular polarisierten Felde (zwischen gekreuzten $\lambda/4$-Platten) betrachtet, weil hier das störende schwarze Achsenkreuz fortfällt. Ebenso läßt sich das umgekehrte Temperaturgefälle mit seinen Wirkungen beobachten, indem man den Glasring in den auf 200° erhitzten Metallring legt, der in der früheren Arbeit zur Erzeugung des äußeren Druckes verwandt worden war (s. Fig. 3 der genannten Arbeit). In sehr auffälliger und schöner Weise war die Entwicklung einer neutralen Zone auch zu beobachten, wenn man den auf 200° erhitzten Messingzylinder (das oben erwähnte 200 g-Stück) auf eine größere, mit einem Loch von 1 cm Durchmesser versehene Spiegelglasplatte so auflegte, daß das Loch von dem Zylinder zentral bedeckt wurde. Dann bildete sich außen wieder die einem nach außen gerichteten Druck entsprechende Doppelbrechung aus und erreichte ihr Maximum in einem Ringe vom Braun der ersten Ordnung, der den Rand des Zylinders im Abstande von einigen Millimetern umgab. Von hier aus nach innen zu nahm die Doppelbrechung wieder ab; beim Abheben des Zylinders zeigte sich im inneren Felde die neutrale Zone prachtvoll ausgebildet und umschloß ein Feld, in dem die Doppelbrechung vom entgegengesetzten Charakter bis zum Blau der zweiten Ordnung am Rande des Loches anwuchs.

Ich beschreibe schließlich noch den eigentümlichen Verlauf, den die Erscheinungen zeigen, wenn man auf die eben beschriebene größere Scheibe mit einem Loch den auf 200° erhitzten Metallring zentral zum Loche auflegt. Man könnte vielleicht erwarten, nach dem

oben Gesagten, daß in diesem Falle, in dem das Innere nicht mehr eine Vollscheibe ist, die Doppelbrechung im Innern sofort mit einem Maximum am Rande des Loches entstehen müßte, wie die äußere Doppelbrechung beim Aufsetzen des erhitzten Vollzylinders sofort auch in den entfernteren Teilen entstand. Allein die Erscheinung entwickelt sich zunächst nicht anders als bei einer Scheibe ohne Loch. Die Doppelbrechung schreitet vom Rande des heißen Ringes aus langsam nach innen fort. Aber nach längerer Zeit, nachdem sich die Spannungsdifferenzen schon erheblich ausgeglichen haben, entwickelt sich am Rande des Loches ein Maximum der Doppelbrechung; es ist nur noch schwach, Weiß der ersten Ordnung, aber ganz deutlich, und hat den Charakter der einem äußeren Druck entsprechenden Doppelbrechung, wie sie von Anfang an im Innern bestanden hatte. Hebt man den Ring dann ab, so sieht man an seiner Stelle die neutrale Zone; von ihr aus wächst die Doppelbrechung der einen Art nach innen zu bis zum Loch, während nach außen zu die Doppelbrechung der anderen Art ansteigt zu einem auch nur noch schwachen Maximum und weiterhin wieder abfällt. Die Erscheinung war dadurch auffallend und zunächst irreführend, weil die allmähliche Ausbildung des inneren Maximums am Lochrande vorübergehend zu einem Zustande führte, bei dem zwischen dem Lochrande und dem inneren Rande des heißen Metallzylinders ein schwaches Minimum der Doppelbrechung lag in Gestalt eines verwaschenen dunklen Ringes, der wie eine zweite neutrale Zone erschien, bis die Untersuchung des Vorzeichens der Doppelbrechung ergab, daß es sich um eine Doppelbrechung von beiderseits gleichem Charakter handelte.

Gießen, 6. Dezember 1924.

(Eingegangen 8. Dezember 1924.)

Über die dynamische Zündspannung der Glimmentladung.

Von E. Mauz und R. Seeliger.

Man bezeichnet als Zündspannung einer Glimmentladung die kleinste Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden, bei der die Entladung noch zündet und als minimale Brennspannung oder Löschspannung die kleinste Spannungsdifferenz, bis zu der herab die Entladung noch brennend erhalten werden kann. Über die Löschspannung ist man im Fall quasistatischer Änderungen von äußerer E.M.K. und Vorschaltwiderstand durch die bekannten Stabilitätsbetrachtungen unterrichtet und kann durch Übergang zur dynamischen Charakteristik auch für zeitlich rasch veränderliche Zustände die Sachlage wenigstens qualitativ übersehen. Ähnliche allgemeine Überlegungen für die Zündspannung sind uns nicht bekannt und auch die wenigen experimentellen Untersuchungen[1]) über ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sind noch recht lückenhaft und zum Teil widerspruchsvoll. Einen Beitrag zur Klärung der hier in Betracht kommenden allgemeinen Fragen zu liefern, soll der Zweck der vorliegenden Mitteilung sein. Wir müssen uns dabei zum Teil mit einer programmatischen Skizzierung begnügen, hoffen aber später auf Grund eines ausgedehnteren Versuchsmaterials uns nochmals eingehender mit diesen Dingen beschäftigen zu können. Der Notgemeinschaft haben wir zu danken für die Überlassung einer großen Hochspannungsbatterie und der Meßgeräte, der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für die Herstellung der benutzten Entladungsröhren.

1. Da sich die Entladung bei der Zündung aus dem ungestörten zwischen den Elektroden liegenden Feld entwickelt, liegt die Vermutung nahe, daß die Zündspannung die Bedeutung einer nur für die Entladungsröhre charakteristischen Größe habe. Daß dies tatsächlich im allgemeinen nicht zutrifft, sondern daß die Zündspannung nicht nur von Eigenschaften der Entladungsröhre, sondern auch noch von gewissen Eigenschaften des äußeren Stromkreises abhängt, hat nach unserer Auffassung im folgenden seinen Grund. Die Zündung ist ein wesentlich statistischer Vorgang, in dem Sinn, daß eine bestimmte Spannungsdifferenz $V = V_s$ der Elektroden nicht genügt, sondern daß dazu noch ein zweiter günstiger Umstand treten muß, den man sich physikalisch etwa gegeben zu denken hat durch die Gegenwart einer Mindestzahl von primären Ladungsträgern an geeigneten Stellen des Entladungsraumes. Um eine kurze Ausdrucksweise zu haben, wollen wir dies so darstellen, daß der Zustand der Entladungsröhre unmittelbar vor der Zündung in einem günstigen Zustandsbereich G liegen muß. G hängt ab von der Größe der angelegten Spannung und in gewissem Umfang von der Vorgeschichte der Entladungsstrecke; vor allem aber ist der Zu-

1) Neben einer sehr sorgfältigen Untersuchung von Palm, Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 233, 258, 1924 sind aus letzter Zeit nur zu nennen die Arbeiten von Hulburt, Phys. Rev. **20**, 127, 1922; Gutton, Mitra u. Ylostalö, C. R. **176**, 1871, 1923; Brockband u. Ryall, Elektrician **90**, 4, 1923.

stand einer Fntladungsröhre nicht immer in G, sondern er schwankt zeitlich um diesen günstigen Bereich. Damit ist nun sofort ersichtlich, daß im allgemeinen immer dann, wenn die zwischen den Elektroden liegende Spannungsdifferenz V nicht zeitlich konstant ist, der Mittelwert der beobachteten Zündspannungen eine Abhängigkeit von dem zeitlichen Verlauf von $V(t)$ zeigen wird, d. h. daß die Zündspannung abhängig sein wird vom äußeren Stromkreis. Der einfachste Fall ist der, daß V monoton und im Vergleich zu den Zustandsschwankungen der Entladungsröhre sehr langsam anstei,t. Dann wird man stets dieselbe Zündspannung $V=V_s$ finden und diese als eine nur für die Entladungsstrecke charakteristische Größe bezeichnen können; wir nennen sie die „statische Zündspannung V_s". Ein zweiter wichtiger Fall ist der, daß V bis zur Zeit $t=0$ den Wert Null hat und dann plötzlich auf einen Wert V_0 springt; er gibt Gelegenheit, die obigen allgemeinen Überlegungen besonders einfach zu veranschaulichen und den wichtigen Begriff der Zündverzögerung zu erkennen. Wenn nämlich V auf V_0 gesprungen ist, setzt nicht sogleich — auch nicht für $V_0 > V_s$ — die Zündung ein, sondern es dauert eine gewisse Zeit Δt, bis dies geschieht. Δt hängt ab von V, und zwar in der in Fig. 1 a schematisch

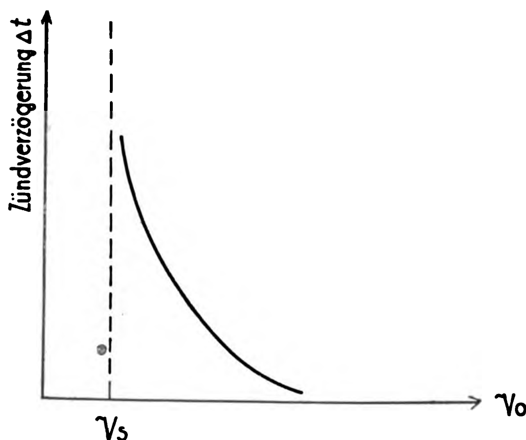


Fig. 1 a.

gezeichneten Art; für $V_0 >> V_s$ geht es gegen 0, für $V_0 = V_s$ (= statische Zündspannung) geht es gegen unendlich. Vor allem aber ist Δt selbst ein Mittelwert aus statistisch verteilten Verzögerungszeiten. Die Art der Verteilung hängt ebenfalls ab von V_0 und zwar in der in Fig. 1 b skizzierten Weise ($V_0 = V_1 > V_2 > V_3$).

Verwickelter wird die Sachlage, wenn die Spannung zwar monoton, jedoch mit endlicher Geschwindigkeit ansteigt; wir nennen eine solche Spannung „Gleitspannung" und die Anstiegsteilheit dV/dt die „Gleitgeschwindigkeit".

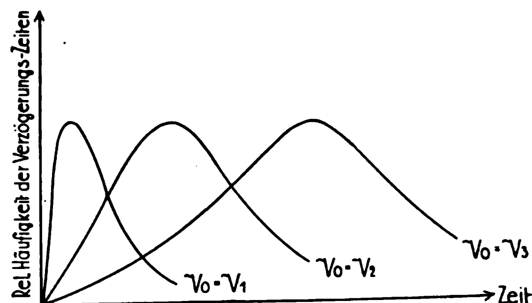


Fig. 1 b.

Die Zündverzögerung wird dann in leicht ersichtlicher Weise bewirken, daß die Spannung über den Wert der statischen Zündspannung hinausschießt, ehe Zündung erfolgt, und zwar um so mehr, je größer die Gleitgeschwindigkeit ist, d. h. die beobachtete mittlere Zündspannung wird zunehmen mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit. Bei gegebener Gleitspannung $V(t)$ läßt sich aus Verteilungskurven der Art von Fig. 1 b die mittlere Zündspannung leicht berechnen. In Wirklichkeit werden jedoch die Verhältnisse vermutlich dadurch noch verwikkelter, daß infolge einer Entionisierung der Gasstrecke durch das vor der Zündung zwischen den Elektroden liegende Feld die Verteilungskurven geändert werden, d. h. daß die Verteilungskurven ihrerseits von dem zeitlichen Verlauf von $V(t)$ abhängen. Benutzt man endlich zum Betrieb der Entladungsröhre keine monoton steigende Spannung, sondern eine Wechselspannung oder eine intermittierende Gleichspannung, so werden nur für die erste Zündung die bisherigen Überlegungen gelten. Für die folgenden „Wiederzündungen" aber ist die Sachlage gegenüber einer „Erstzündung" insofern prinzipiell verändert, als die Gasstrecke nicht mehr im ursprünglichen Zustand ist, sondern insofern als Ladungsrückstände aus den vorhergehenden Brennperioden vorhanden sein können. Sind die Löschpausen spannungsfrei, so verschwinden diese Ladungsrückstände spontan durch Rekombination und Diffusion, andernfalls kommt dazu noch eine Entionisierung durch das Feld. Man hat also zu unterscheiden a) die Erstzündungen, die von der Gleitgeschwindigkeit abhängen; b) die Wiederzündungen, die sich für hinreichend große Pausenzeiten wie Erstzündungen verhalten, mit abnehmender Pausenzeit, d. h. zunehmender Frequenz, jedoch von diesen mehr und mehr abweichen. Für hinreichend große Frequenz nähert sich die Wiederzündspannung der minimalen Brennspannung V_b der einzelnen Teilentladung, kann also sogar unter die statische Zündspannung sin-

ken[1]); c) die minimale Brennspannung der einzelnen Teilentladung und endlich d) die minimale Brennspannung der ganzen Wechselstromentladung (d. h. die kleinste Scheitelspannung, bis zu der herab die Wechselstromentladung noch brennt), die für kleine Frequenzen gleich der Erstzündspannung, für große gleich der Wiederzündspannung ist.

2. Die folgenden Versuche sollen dies wenigstens qualitativ zeigen. Orientierende Messungen hatten ergeben, daß die Zündverzögerung bei Entladungsröhren der gewöhnlichen Form, bei denen die Entladung von den Glaswänden des Rohres nicht ferngehalten ist, sehr erhebliche Werte erreichen kann[2]). Für ein zylindrisches Rohr mit axialen Stabelektroden, gefüllt mit einem Neon-Heliumgemisch von 10 mm Druck und vor der Füllung einige Stunden bei 340⁰ gepumpt, gibt Fig. 2 die Mittelwerte Δt der Verzögerungszeiten in Abhängigkeit von der zur Zeit Null plötzlich angelegten Spannung V_0 (abgeleitet aus je 10 Einzelmessungen). Die Streuung der Einzelwerte ist ebenfalls sehr groß, wie dies die folgende Übersicht zeigt:

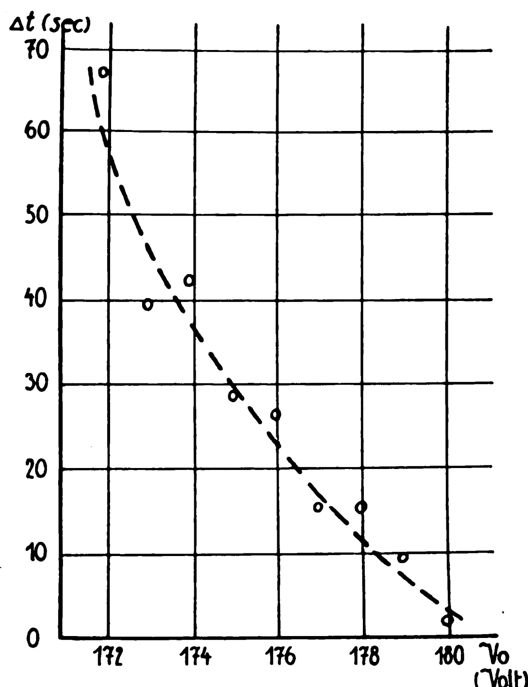


Fig. 2.

V_0 (Volt)	180	179	178	177	176	175	174	173	172
Streuung in sec	0—6	2—31	3—26	2—40	8—60	4—75	28—40	18—74	20—140
ΔT (sec)	2,2	9,7	15,3	15,5	26,7	28,7	42,9	39,2	67,8

Außerdem ist eine solche ungeschützte Röhre sehr empfindlich gegen alle elektrostatischen Beeinflussungen von außen. Offenbar kommen nicht nur die Vorgänge im freien Gasraum für die Zündung in Betracht, sondern auch die Ausbildung von Wandladungen, die das Feld verzerren und primäre Ladungsträger schlucken. Schützt man die Rohrwände durch metallische Belegungen vor der Berührung mit der Entladung, so werden die Zündverzögerungen sehr viel kleiner, z. B. in Röhren, deren Elektroden aus koaxialen Zylindern bestehen so klein, daß sie sich der unmittelbaren Messung entziehen und sich dann nur noch durch die Abhängigkeit der Zündspannung von der Gleitgeschwindigkeit verraten. Ob die günstige Form des Entladungsraumes bei diesen Röhren, bei denen alle primären Ladungsträger von den Elektroden abgefangen werden und an der Zündung mitwirken können, oder ob die Verhinderung von Wandladungen die Wahrscheinlichkeit einer Zündung so sehr erhöht, muß noch dahingestellt bleiben.

Es wurden demgemäß Röhren mit konzentrischen Elektroden benutzt. Die Anode bildete ein Eisendraht von ca 0,3 cm Dicke, die Kathode bestand aus einem koaxialen Zylinder aus Eisenblech von 2 cm Weite. Die Länge der Röhre betrug 15 cm. Als Füllung diente ein Neon-Heliumgemisch von 10 mm Druck. Wünschenswert wäre natürlich eine systematische Untersuchung für verschiedene Röhrenformen, Elektrodenmetalle und Gase. (Abhängigkeit vom Reinheitsgrad.) Wenn wir hier auch nur einen Einzelfall untersucht haben, glauben wir doch, daß er als typische Illustration zu den allgemeinen Überlegungen von Abschn. 1 von Bedeutung ist, insbesondere auch, weil gerade Edelgasentladungen bei allen Anwendungen eine ausgezeichnete Stellung einnehmen.

Zur Erzeugung der periodischen Zündungen wurde die Gasstrecke selbst verwendet, indem ihr eine veränderliche Kapazität parallel geschaltet und die Stromzufuhr durch einen hohen Widerstand gedrosselt wurde[1]). Die Frequenz der Zündungen ließ sich durch Ändern der Kapazität sowie durch verschieden große Widerstände regeln. Um die Spannungsgleitgeschwindigkeit zu ändern, wurde die Spannung E der Stromquelle verschieden hoch gewählt. Die schematischen Figuren 3a und 3b erläutern dies für eine bestimmte Zündfrequenz,

1) Vgl. R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **20**, 373, 1923.
2) Vgl. dazu auch Palm, l. c.

1) W. Schallreuter, Sammlung Vieweg, Heft 66, 1923.

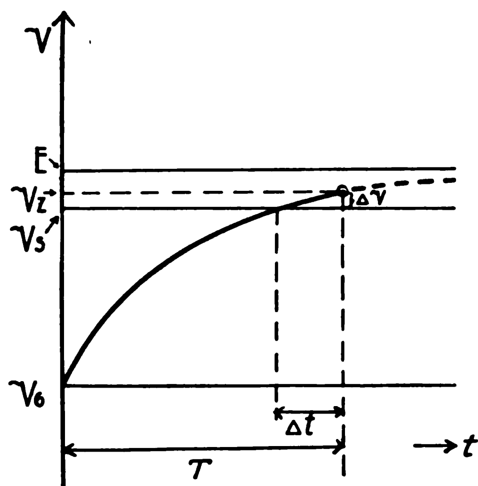


Fig. 3a.

die im Hinblick auf die Kürze der Entladezeit (Brennperiode) im Vergleich zur Ladezeit gleichbedeutend ist mit einer konstanten Löschpause T. Bei Fig. 3a ist die Batteriespannung E nur wenig größer als die statische Zündspannung V_s. Die den Spannungsanstieg darstellende Exponentialkurve zeigt infolgedessen im Gebiet der Zündwerte nur geringe Gleitge-

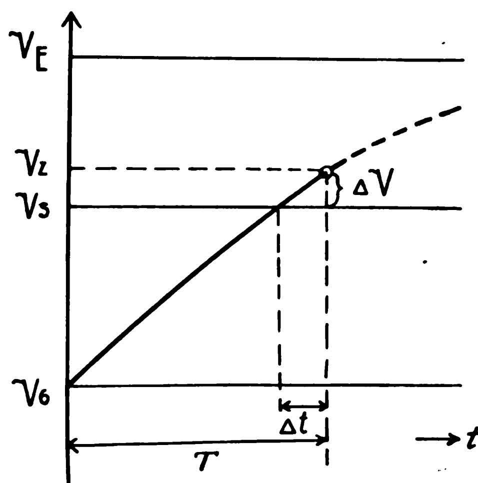


Fig. 3b.

schwindigkeit: Die Überspannung $\Delta V = V_z - V_s$ fällt trotz merklicher Zündverzögerung klein aus. Wird die Batteriespannung E höher gewählt, so ergibt sich gemäß Fig. 3b für den Spannungsverlauf im Gebiet der Zündwerte eine größere Gleitgeschwindigkeit; im Grenzfall erhält man für hohe Batteriespannungen denjenigen Gleitwert, der einem linearen Spannungsanstieg zwischen der minimalen Brennspannung V_b (Löschspannung) und der Zündspannung V_z entspricht.

Die verwendete Schaltung zeigt Fig. 4. *GR* ist die Glimmentladungsröhre, *C* der dazu parallel geschaltete Kondensator (bis 0,002 μF Drehplattenluftkondensator, bis 1 μF Glimmerkondensator). Die Spannung für die Glimmröhre wurde von einer Hochspannungs-Akkulumatorenbatterie *Ba* geliefert, wodurch eine reine Gleichspannung gewährleistet war. In der Zuleitung befand sich ein Silitwiderstand R von $3 \cdot 10^5$ bzw. $3 \cdot 10^6$ Ohm. Parallel zur Röhre lag die Wechselstrom-Kompensationsschaltung zur Messung der Zündspannung, bestehend aus einer Verstärkerröhre *VR* in Ventilschaltung (Gitter und Anode verbunden), dem Galvanometer *G*, dem Spannungssteiler

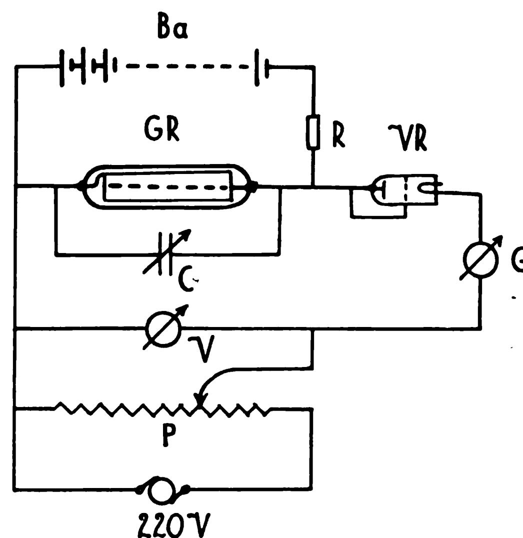


Fig. 4.

P und dem Voltmeter *V*. Die Spannung für den Spannungsteiler wurde dem Netz (220 *V*.) entnommen.

Als Voltmeter wurde ein 10 Ohm-Instrument von Siemens & Halske mit dem entsprechenden Vorschaltwiderstand verwendet. Zur Messung der Zündspannung wurde die Gegenspannung am Spannungsteiler solange verringert, bis die maximale Spannung an der Glimmröhre eben einen Strom durch das Ventil bewirkte. Die Zündfrequenz wurde im Hörbereich mit einem Telephon durch Vergleich mit Stimmgabeln, für niedere Frequenzen durch Abzählen bestimmt.

Die Ergebnisse einer ausgewählten Versuchsreihe zeigt Fig. 5, in welcher die Abhängigkeit der Zündspannung V von der Frequenz der Zündungen für verschiedene Batteriespannungen E aufgetragen ist. Die statische Zündspannung betrug 143 Volt, die minimale Brennspannung 125 Volt. Allen Kurven ist

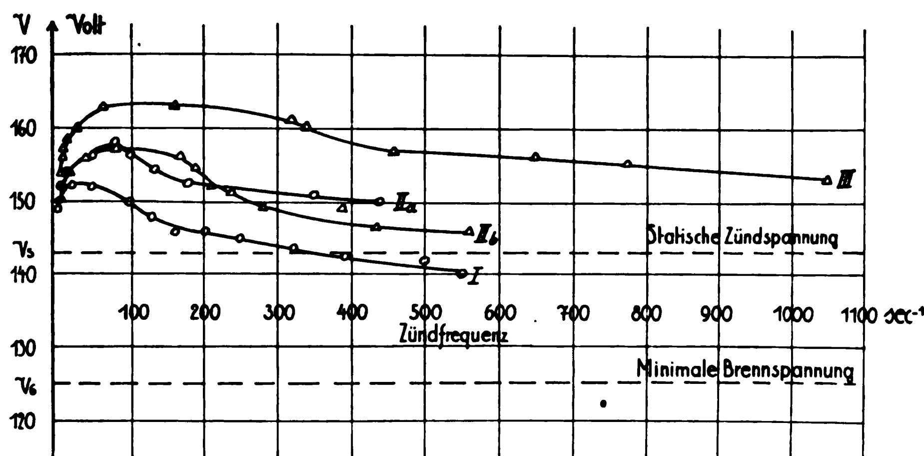


Fig. 5.

Batteriespannung *E*.			Widerstand *R*.
Kurve	I	158 Volt	○ $3 \cdot 10^5$ Ohm
„	IIa	208 „	○ $3 \cdot 10^5$ Ohm
„	IIb	208 „	Δ $3 \cdot 10^6$ „
„	III	254 „	Δ $3 \cdot 10^6$ „

gemeinsam, daß die Zündspannung für langsame Zündfolge zunächst zunimmt. Wir sehen darin den Einfluß der Zündverzögerung, demzufolge die gleitende Spannung über den Betrag der statischen Zündspannung hinauswächst. Bei einer Zündfolge von etwa 80 Zündungen in der Sekunde beginnen die Kurven umzubiegen und zeigen im untersuchten Frequenzgebiet eine stetige Abnahme der dynamischen Zündspannung, die wir dem überwiegenden Einfluß der Ionenrückstände zuschreiben. Es wäre zu erwarten, daß bei weitergehender Verringerung der Löschpausen die dynamische Zündspannung sich dem Wert der minimalen Brennspannung nähert. Da jedoch mit der verwendeten Glimmröhre sich Frequenzen von höchstens 10^3 sec^{-1} erreichen ließen, konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden; immerhin unterschreitet Kurve I den Wert der statischen Zündspannung.

Im einzelnen sollen die Kurven den Einfluß der Spannungs-Gleitgeschwindigkeit dartun. Es betrug die Batteriespannung *E* bei Kurve I 158 Volt, bei den Kurven II 208 Volt und bei Kurve III 254 Volt. Wie erwartet liegen die Zündspannungen für eine bestimmte Zündfrequenz um so höher, je rascher der Anstieg der Spannung im Bereich der Zündung erfolgt. Die Kurven IIa und IIb unterscheiden sich durch verschieden hohe Vorschaltwiderstände; bei Kurve IIa betrug der Widerstand *R* etwa $3 \cdot 10^5$ Ohm, bei Kurve IIb etwa $3 \cdot 10^6$ Ohm. Da für die Zündfrequenz das Produkt $C \cdot R$ maßgebend ist, bedingt für eine konstant gehaltene Frequenz ein höherer Widerstand einen kleineren Kapazitätswert und damit eine geringere Strommenge für die Einzelentladung. Die Unterschiede der beiden Kurven IIa und IIb liegen jedoch im Bereich der Unsicherheit derartiger Messungen bei Gasentladungen, ein merklicher Einfluß der Stärke der Einzelentladung auf die Höhe der Wiederzündspannung liegt daher nicht vor.

Zusammenfassung. Im ersten Teil vorliegender Mitteilung werden allgemeine Überlegungen zur Theorie des Zündvorganges in einer Entladungsröhre angestellt. Aus der Auffassung der Zündung als ein statistischer Vorgang ergibt sich, daß die Zündspannung im allgemeinen nicht nur von Eigenschaften der Entladungsröhre selbst abhängt, sondern auch von dem zeitlichen Verlauf der an der Röhre liegenden Spannung. Einige spezielle Fälle werden zur Erläuterung diskutiert. Im zweiten Teil werden Messungen der Zündspannung einer pulsierenden Entladung beschrieben und gezeigt, daß die Abhängigkeit der dynamischen Zündspannung von der Frequenz den theoretisch erwarteten Verlauf zeigt.

Greifswald, Anfang Dezember 1924.

(Eingegangen 10. November 1924.)

Magnetisierungzahlen seltener Erden.

Von Stefan Meyer.

Es werden neuere Bestimmungen für die Magnetisierungszahlen der seltenen Erden mitgeteilt und es wird auf deren Bedeutung für die Zuordnung der Elektronenbahnen im Bohrschen Modell hingewiesen.

Seit der Entdeckung der ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden

(1899[1])) habe ich durch die Freundlichkeit C. Auer-Welsbachs immer wieder Gelegenheit gehabt deren Magnetisierungszahlen zu messen und habe darüber wiederholt berichtet[2]). Im Jahre 1902 konnte ich darauf hinweisen, daß es sich hierbei nicht um eine einfache Periode zwischen den Elementnummern 57 und 72, nach heutiger Bezeichnung, handeln könne, sondern bei Samarium (62) sich viel niedrigere Werte finden als bei Neodym (60) und Europium (63), also ein Minimum in der Gegend der Elemente (61, 62) zu erwarten wäre.

Zu Beginn des Jahres 1924 habe ich den Interessenten, speziell dem Bohrschen Institut in Kopenhagen, bekanntgegeben, daß sowohl Cassiopeium (71) als Hafnium (72) diamagnetisch sind, und zwar bezog sich erstere Angabe auf *Cp*-Präparate von 1915 und 1924. Das *Cp* des Jahres 1908 hatte ich noch paramagnetisch erhalten — es war also noch nicht ganz rein. Ebenso hatte bald darauf G. Urbain[3]) an seinen Präparaten (71) einen sogar noch etwas höheren Paramagnetismus bekommen und auch das von ihm signalisierte Element „Celtium" war von ihm noch deutlich paramagnetisch gefunden worden, woraus wir abgesehen von allen anderen Gründen schließen dürfen, daß es mit dem von G. v. Hevesy und D. Coster in Kopenhagen entdeckten und rein dargestellten Hafnium nicht identisch sein kann.

Die Beziehungen zu den Elektronenanordnungen der Elemente 57—72 nach den Anschauungen von Niels Bohr lassen es erwünscht erscheinen, Mitteilung von neueren Bestimmungen der bezüglichen Magnetisierungszahlen zu machen. Dabei trifft es sich sehr gut, daß, wie ich aus einem freundlichen Briefe B. Cabreras entnehmen konnte, von diesem Meister der magnetischen Messungen gerade jetzt auch Neubestimmungen vorliegen, die, wie sich aus dem Folgenden ergibt, meine Zahlen sehr gut bestätigen.

Die Methode, nach der meine Messungen vorgenommen wurden, war eine ganz einfache. Ein zylindrisches Glasgefäß mit Glasstöpsel verschließbar, vom lichten Querschnitt 0,126 cm², aufgehängt an unmagnetischem Material hing an der einen Seite einer eisenfreien Wage[4]) mit seinem unteren Ende in ein starkes Magnetfeld (ca 10000 Gauß). Es wurde zuerst der sehr geringe magnetische Zug bzw. Druck auf das lufterfüllte sonst leere Gläschen bestimmt, dann das Material als Pulver oder in Form kleiner trockener Kriställchen eingebracht und der Zug in bekannter Weise bei Zimmertemperatur gemessen. Dies kann mit relativ kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, ohne das kostbare Material irgendwie zu verändern. Andere Korrekturen als die bezüglich des leeren Gefäßes wurden nicht vorgenommen, da die erwähnte Art der inhomogenen Füllung des Zylinders durch kleine Körner an sich weitergehende Präzisionsmessungen nicht gestattet und daneben Korrekturen wegen der verdrängten Luft oder kleiner Temperaturschwankungen nicht ins Gewicht fallen.

Die nachstehenden Angaben sind alle im Vergleich mit Quecksilber gewonnen. Es ist die Suszeptibilität (Magnetisierungszahl pro Volumseinheit $\varkappa = 2gp/\mathfrak{H}^2 q$, worin $g = 981$ cm/sec²; q = Querschnitt = 0,126 cm²; p = unmittelbar an der Wage abgelesener Wert; $\mathfrak{H}$ = magnetische Feldstärke bedeuten. Dabei ist natürlich ein unendlich langer Zylinder vorausgesetzt; wegen des Quadrates von $\mathfrak{H}$ genügen praktisch bei der gewählten Stellung schon 30—40 mm. Für noch geringere Füllhöhen wird, entsprechend Messungen mit gleich hoch eingefülltem *Hg*, eine Reduktion durchgeführt. χ ist die Magnetisierungszahl pro Masseneinheit $= \varkappa/\varrho$. Für die „Dichte" ϱ ist dabei die scheinbare Dichte, d. h. Raumerfüllung des mehr minder lockeren Pulvers samt der Luftzwischenräume einzuführen. k ist die Magnetisierungszahl pro Mol (oder Gramatom) im Liter. Für Quecksilber sind bei 18° C

$$\varkappa = -2{,}05 \cdot 10^{-6}; \quad \chi = -{,}0{,}151 \cdot 10^{-6}; \quad k = -0{,}0303 \cdot 10^{-6}$$

gewählt.

Die Resultate beziehen sich für *Pr* und *Nd* auf Sulfate der Form $M_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$, wasserfreie Sulfate, Oxalate und Oxyde; für *Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb* (Aldebaranium), *Cp* sowie Yttrium (39), das nur nebenbei erwähnt wird, auf Sulfate mit 8 Kristallwassern. *Tb* und *Tu* lagen mir als Oxyde vor. Alle diese Materialien waren reinste Produkte C. Auer-Welsbachs. Zirkonfreies Hafniumoxyd verdanke ich G. v. Hevesy; hafniumfreies Zirkon aus Hevesys Material erhielt ich von O. Hönigschmid und verwandelte es ebenfalls in Oxyd. Der Wert für Zirkon ist nur zum Vergleich mit *Hf* angeführt.

Bei den folgenden Werten ist auf die un- bzw. schwach-magnetischen anderen Komponenten neben der Magnetisierungszahl der Elemente der seltenen Erden keine Rücksicht genommen, was natürlich nur mit erster An-

1) Wien. Ber. (IIa), **108**, 861, 1899.
2) Wien. Ber. (IIa), **109**, 403, 1900; **110**, 541, 1901; **111**, 38, 1902; **117**, 995, 1908.
3) G. Urbain, C. R. **146**, 922, 1908; **152**, 141, 1911.
4) Wien. Ber. (IIa), **108**, 171, 861, 1899; **109**, 284, 400, 1900; **110**, 541, 1901; **111**, 38, 1902; **113**, 1007, 1904; **117**, 995, 1908.

näherung statthaft ist, und die Angaben beziehen sich auf das Atom. Der gleiche Vorgang ist auch für die diamagnetischen Elemente *Cp*, *Hf*, *Zr* eingehalten, obwohl derartige Angaben hier ohne Rücksicht auf die anderen Bestandteile des Moleküls nur von problematischer Bedeutung sind. Doch handelt es sich im vorliegenden Falle wesentlich um die Feststellung des magnetischen Charakters und den Vergleich mit verwandten anderen Elementen und in diesem Sinne bleiben die angeführten Daten von illustrativem Werte.

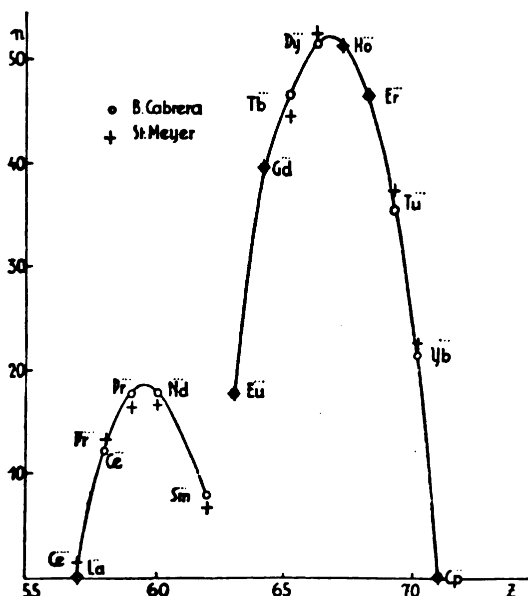
Nr.	(58)	(59)	59	60	61	62	63	64	65	66
	Ce(IV)	*Pr*(IV)	*Pr*(III)	*Nd*(III)	—	*Sm*(III)	*Eu*(III)	*Gd*(III)	*Tb*(III)	*Dy*(III)
$k \cdot 10^6 =$	0,01	3,3	5,2	5,3	—	0,87	5,6	28,2	35	48,8

Nr.	67	68	69	70	71	72	39	40
	Ho(III)	*Er*(III)	*Tu*(III)	*Yb*(*Ad*) (III)	*Cp*(III)	*Hf*(IV)	Y(III)	*Zr*(III)
$k \cdot 10^6 =$	47,5	38,2	24,5	8,8	—0,037	—0,023	0,062	—0,014

B. Cabrera dem ich im Juli 1924 meine Zahlen brieflich mitgeteilt hatte, war so freundlich mir im September seine Ergebnisse bekanntzugeben. Er wählt hierfür die Darstellung in Weißschen Magnetonen und setzt deren Zahl $n = 7{,}58\sqrt{k \cdot 10^6}$. Für die diamagnetischen Substanzen sei hier einfach ohne Zahlenwerte „dia" angeschrieben.

Nr.	57	(58)	58	(59)	59	60	61	62	63
	La(III)	*Ce*(IV)	*Ce*(III)	*Pr*(IV)	*Pr*(III)	*Nd*(III)	—	*Sm*(III)	*Eu*(III)
B. Cabrera	—	—	11,42	—	17,79	18,00	—	8,02	17,94
St. Meyer	dia	0,8	—	13,8	17,3	17,45	—	7,05	17,96
	64	65	66	67	68	69	70	71	—
	Gd	*Tb*	*Dy*	*Ho*	*Er*	*Tu*	*Yb*	*Cp*	*Hf*
B. Cabrera	40,03	47,14	52,18	52,02	46,96	35,64	21,85	—	—
St. Meyer	40,2	44,8	53,0	51,9	46,7	37,5	22,5	dia	dia

Es erscheint bemerkenswert, daß meine einfache Meßmethodik schon so gute Werte lieferte, die sich mit denen B. Cabreras vergleichen



lassen; bei mangelnder Übereinstimmung ist aber den Angaben Cabreras der Vorzug zu geben. Dies gilt besonders für *Tb* und *Tu*, die ich nur als Oxyde maß, während Cabrera auch diese Substanzen als wohldefinierte Sulfate untersuchte. Nach seiner Darstellung ergibt sich der nachstehende Kurvenzug.

Spuren von vierwertigen Oxyden beigemischt dreiwertigem Tb_2O_3 sollte dementsprechend die Magnetisierungszahl erniedrigen; bei Tu_2O_3 hingegen erhöhen, was die größten Unterschiede aufklären könnte. Letzteres war weiß, ersteres hingegen dunkelbraun gefärbt, d. h. hier wohl die Oxydationsstufe nicht scharf definiert. Kleine Unterschiede sind überdies bei verschiedenen Verbindungen nicht unerwartet.

Bekanntlich ist die Elektronenzuordnung für die Elemente Nr. 60—70 noch nicht völlig entschieden.

Schale:		K	L	M	N	O	P
Nr.: 57	*La*	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2
58	*Ce*	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	2
59	*Pr*	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	2
60	*Nd*	2	4 4	6 6 6	. . . .	. . .	.
. .	. . .	.	. .	. . .	. . . .	. . .	.
70	*Yb*	2	4 4	6 6 6	. . . .	. . .	.
71	*Cp*	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	2
72	*Hf*	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	2

Lanthan mit seinen voll ausgebildeten symmetrischen 6 6 6 Gruppen der *M* und *N*-Schalen, ebenso wie *Cp* und *Hf* mit den bereits voll hergestellten 8 8 8 8 Anordnungen der *N*-Schale waren nach N. Bohrs Auffassungen als nicht paramagnetisch zu erwarten, was durch meine Messungen vollauf bestätigt wird.

Beachtenswert scheint mir das praktisch gleiche Verhalten von dreiwertigen *Pr* und *Nd* sowie *Dy* und *Ho* und der nahe symmetrische Auf- und Abbau um diese Maxima; weiter die gute Einordnung der Werte für die vierwertigen Praseodym- und Cerzahlen, indem nämlich *Pr*(IV) und *Ce*(III), sowie *Ce*(IV) und *La*(III) nahe gleichen Magnetismus zeigen. Schon 1915 hatte ich darauf hingewiesen, daß die magnetischen Eigenschaften im allgemeinen nicht den Valenzelektronen der äußersten Elektronenbahnen zuzuschreiben seien, sondern in einer weiter innen gelegenen Schale zu suchen wären, ein Gedankengang, den präziser R. Ladenburg durchgeführt hat. Die oben erwähnte nahe, wenn nicht völlige, Gleichheit für *Pr*(IV) und *Ce*(III), sowie *Ce*(III) und *La*(III) lassen darauf schließen, daß das vierte Valenzelektron der *N*-Schale entstammt, etwa, wenn die eingeringten Zahlen die Valenzelektronen bedeuten:

La(III)	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 (1)	(2)
Ce(IV)	2	4 4	6 6 6	6 6 6 (1)	4 4 (1)	(2)
Ce(III)	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 (1)	(2)
Pr(IV)	2	4 4	6 6 6	6 6 6 [1 + (1)]	4 4 (1)	(2)
Pr(III)	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 (1)	(2)

Bei *Nd*(III), dessen Magnetismus nahe gleich dem von *Pr*(III) ist, wäre wohl dann eher in der *N*-Schale das Anwachsen bei 6 als bei 2 zu denken.

Der Verlockung aus dem magnetischen Verhalten weitere spekulative Zuordnungen vorzunehmen, will ich widerstehen und dies berufeneren Forschern auf dem Gebiete des Atombaues überlassen.

Betreffs des Praseodyms möchte ich jedoch auf eine Unstimmigkeit hinweisen. Ältere Angaben von mir und anderen Forschern hatten an einigen Praseodymverbindungen, die als dreiwertig galten, Magnetisierungszahlen erhalten, die nahe gleich sind der nunmehr für die vierwertigen festgestellten, d. h. im runden Verhältnis 3 : 5 kleiner. Es ist natürlich naheliegend anzunehmen, daß die seinerzeit untersuchten Präparate nicht hinreichend definiert waren, was speziell für die hygroskopischen Chloride oder Nitrate zutreffen kann. Immerhin kann man auch gerade bei den seltenen Erden einem anderen Gedanken Raum geben. Es ist sehr auffallend, daß im N. Bohrschen Elementenaufbau die Elektronenanordnung zu einer gegebenen positiven Kernladung bis hinauf zu den größten Zahlen ganz eindeutig bestimmt sein soll, bzw. daß eine Wahrscheinlichkeit der Bahnformen alle anderen Wahrscheinlichkeiten offenbar enorm übersteigt, so daß praktisch nur eine Form zustande kommt. Es wäre prinzipiell denkbar, daß gerade in der betrachteten Elementengruppe die Wahrscheinlichkeit einer zweiten Anordung (oder sogar von mehr) daneben nicht so verschwindend klein wäre. Dann würden sich Stoffe finden, die voneinander sich durch Atomgewicht und Kernladung nicht unterscheiden (Isotope höherer Ordnung), aber etwa in der Anordnung der Elektronen in der *N*- oder *O*-Schale. Sie könnten Unterschiede in der Magnetisierungszahl und vielleicht der Farbe von Verbindungen, ja sogar kleine Differenzen im chemischen Verhalten aufweisen. So könnte vielleicht Platz gefunden werden für einige der von dem größten Forscher auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden, Auer-Welsbach, signalisierten Stoffe, für die eine Unterbringungsmöglichkeit im periodischen System derzeit zu fehlen scheint, deren Existenzmöglichkeit aber nicht leichthin bloß deshalb, weil keine Ordnungszahl für sie frei ist, geleugnet zu werden braucht. Das genauere Studium der Röntgenspektren in jenen Schalen, sowie weitere magnetische Untersuchungen bleiben in diesem Sinne abzuwarten.

1) Mitt. d. Ra.-Inst. Nr. 77; Wien. Ber. (IIa), **124**, 187, 1915; Elster-Geitel-Festschr. 146, 1915; Die Naturwiss. **8**, 284, 1920; R. Ladenburg, Die Naturwiss. **8**, 5, 1920; Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 262, 1920; Die Naturw. **12**, 248, 1924.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Beitrag zur Theorie schnell veränderlicher elektromagnetischer Vorgänge an linearen Leitern.

Von R. Schachenmeier (Berlin).

§ 1. Problemstellung.

Schnell veränderliche elektromagnetische Vorgänge an Drähten haben in neuer Zeit große technische Bedeutung erlangt infolge der Störungen, welche Sprungwellen und andere nicht stationäre Vorgänge in Hochspannungsnetzen, Transformatoren usw. hervorrufen können.

In den meisten Fällen reichen zu deren Untersuchung die bekannten, bereits von Kirchhoff aufgestellten Kabelgleichungen aus. Es gibt jedoch Erscheinungen, welche diese Gleichungen nur unvollkommen beschreiben. Genauen Einblick können nur die Feldgleichungen selbst gewähren.

Da die Kabelgleichungen auf der Fernwirkungstheorie beruhen, so können sie die Wirkungen des Feldes nur durch passende Annahmen über Kapazität und Selbstinduktion bzw. gegenseitige Induktion berücksichtigen. Letztere werden infolge davon ihrer ursprünglich einwandfreien (statischen bzw. quasistationären) Definition beraubt, was sich im allgemeinen dadurch zu erkennen gibt, daß sie abhängig von der Frequenz werden. Die Anwendbarkeit dieser Begriffe müßte daher jeweils auf die Feldgleichungen begründet werden auch in den Fällen, für welche die Kabelgleichungen brauchbare Näherungslösungen ergeben.

Aus den angeführten und aus prinzipielltheoretischen Gründen ist es wünschenswert, die am linearen Leiter sich abspielenden elektromagnetischen Vorgänge aus den Maxwellschen Gleichungen herzuleiten. In älteren Arbeiten sind einige stark idealisierte Fälle behandelt[1]).

Im folgenden wird die Ausbreitung eines willkürlichen Anfangszustandes auf einem unendlich langen Leiter beliebiger Form verfolgt. Dieses allgemeine Problem umfaßt beispielsweise den praktisch wichtigen Fall des Einziehens einer Sprungwelle in die Wickelung eines Transformators. Das Verfahren zur Lösung ist eine Methode sukzessiver Approximationen, jedoch vorläufig ohne Konvergenzbeweis. Es ist anwendbar auf lineare Leiter, deren (statische) Kapazität und (quasistationäre) Selbstinduktion gleichmäßig verteilt und nirgends unstetig sind.

Sei vorgelegt ein linearer unendlich langer Leiter. Die Punkte desselben werden gekennzeichnet durch einen Parameter s. Jeder Querschnitt eines Linienelementes ds habe Dimensionen, welche im Vergleich zu ds immer noch unendlich klein sind, der Umfang sei $= 1$. Die geometrische Form des Leiters sei beliebig, jedoch mit der Einschränkung, daß die (elektrostatische) Kapazität der Längeneinheit und die (quasistationäre) Selbstinduktion der Längeneinheit überall stetige Funktionen von s sind. Hiermit ist auch der Fall einer endlichen Spule umfaßt, deren beide Enden an geradlinige unendlich lange Drähte angeschlossen sind.

Es möge bezeichnen[2]):

$\mathfrak{i}$ Vektor der Stromdichte, i dessen absoluter Betrag,
ϱ Flächendichte der wahren Ladungen,
$\mathfrak{e}$ elektrische Feldstärke,
$\mathfrak{h}$ magnetische Feldstärke,
c Lichtgeschwindigkeit,
t Zeit,
C Kapazität der Längeneinheit des Drahtes,
L Selbstinduktion der Längeneinheit des Drahtes.

Unter der Annahme, daß außerhalb der Leiter keine wahren Ladungen auftreten, ferner Dielektrizitätskonstante und Permeabilität $= 1$ sind, lauten die Feldgleichungen im Außenraum

$$\left.\begin{aligned} 4\pi\mathfrak{i} + \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{h} \qquad \operatorname{div} \mathfrak{e} = 0, \\ -\frac{\partial \mathfrak{h}}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{e}, \quad \operatorname{div} \mathfrak{h} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Um das Problem der Stromverteilung im Inneren des Drahtes zu umgehen, nehmen wir denselben als eine Röhre an, deren unendlich dünne Wandung aus einem vollkommenen Leiter besteht.

Zur Zeit $t = 0$ sei irgendeine Verteilung von Stromdichte i und Flächendichte der wahren Ladungen ϱ auf dem Draht gegeben. Es ist diejenige Lösung der Feldgleichungen (1) zu suchen, welche zur Zeit $t = 0$ diesen Anfangszustand darstellt und zu allen Zeiten an der Oberfläche des Leiters die Grenzbedingung erfüllt. Da der spezifische Widerstand des Drahtes $= 0$ ist, so muß nach letzterer die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke an der Drahtoberfläche verschwinden, ferner die Normalkomponente $= 4\pi\varrho$ sein.

§ 2. Verfahren zur Lösung des Randwertproblems.

Man gelangt zur Lösung des im vorigen § 1 gestellten Randwertproblems mittels eines Näherungsverfahrens. Die Ausgangslösung wird von den Kabelgleichungen geliefert. Die mit jedem Schritt der Approximation angebrachten Korrekturen werden aus Überlegungen gewonnen, welche eine physikalische Vorstellung vom Zustandekommen des Vorganges enthalten.

Seien i_0, ϱ_0 diejenige Lösung der Kabelgleichungen

$$\frac{1}{C}\frac{\partial \varrho_0}{\partial s} + L\frac{\partial i_0}{\partial t} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial s} + \frac{\partial \varrho_0}{\partial t} = 0, \tag{3}$$

welche zur Zeit $t = 0$ der Anfangsbedingung genügen

$$i_0(0, s) = f(s), \quad \varrho_0(0, s) = g(s),$$

worin $f(s)$, $g(s)$ willkürliche Funktionen sind.

Diese Gleichungen sind mathematisch leicht zu behandeln und, z. B. falls C, L konstant, durch die bekannte D'Alembertsche Lösung zu befriedigen.

1) Literatur s. bei Abraham, Enz. d. math. Wiss., V. 18; Rüdenberg, El. Schaltvorgänge, Berlin, Springer 1923.

2) Vektoren werden durch gotische, Skalare durch lateinische Buchstaben bezeichnet. Die Schreibweise ist die in Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, ferner in Abraham, Enz. d. math. Wiss., V. 18 benutzte.

Die wahren Ladungen erzeugen nach den Gesetzen der Elektrostatik ein Potential

$$\Phi_0 = \int \frac{\varrho_0}{r}\, d\omega - \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varrho_0}{C} \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial \nu}\, d\omega, \qquad (5)$$

worin r der Abstand zwischen Integrationselement und Aufpunkt, $d\omega$ das Flächenelement der Drahtoberfläche und die Integration über die ganze Drahtoberfläche zu erstrecken ist, ferner ν die äußere Normale an die Drahtoberfläche bedeutet. Das von den Ladungen ϱ_0 erzeugte elektrische Feld ist demnach

$$\mathfrak{e}_0 = - \operatorname{grad} \Phi_0. \qquad (6)$$

Mit dem Leitungsstrom i_0 und dem Verschiebungsstrom $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{e}_0}{\partial t}$ ist ein elektromagnetisches Feld $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{h}_1$ verknüpft, welches den Feldgleichungen genügen muß

$$\left.\begin{aligned} 4\pi i_0 + \frac{\partial \mathfrak{e}_0}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{e}_1}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{h}_1, \quad \operatorname{div} \mathfrak{e}_1 = 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{h}_1}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{e}_1, \quad \operatorname{div} \mathfrak{h}_1 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Um $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{h}_1$ explizite angeben zu können, belegen wir die Achse des Drahtes mit elektrischen Dipolen, für deren Moment $\mathfrak{p}_0$ gilt

$$\frac{\partial \mathfrak{p}_0}{\partial t} = i_0\, d\mathfrak{f} \qquad (8)$$

($d\mathfrak{f}$ = Linienelement der Drahtachse). Ferner belegen wir jeden Punkt außerhalb der Leiter, in welchem $\frac{\partial \mathfrak{e}_0}{\partial t} \neq 0$, mit einem Dipol vom Moment $\mathfrak{p}^0$

$$\mathfrak{p}^0 = -\frac{1}{4\pi}\mathfrak{e}_0\, df\, dh = -\frac{1}{4\pi}\mathfrak{e}_0\, dv, \qquad (9)$$

wo df Querschnitt, dh Höhe, dv Volumen eines unendlich kleinen Zylinders bedeuten, dessen Achse in die Richtung der Feldstärke $\mathfrak{e}_0$ fällt. Dann ist der Hertzsche Vektor[1])

$$\mathfrak{Z}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathfrak{f}}{r} \int_0^{t-\frac{r}{c}} i_0\, dt - \frac{1}{4\pi}\int \frac{dv}{r} [\mathfrak{e}_0]_{t-\frac{r}{c}}. \qquad (10)$$

Die Lösung $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{h}_1$ von (7) berechnet sich hieraus:

$$\mathfrak{e}_1 = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{Z}_0 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_0}{\partial t^2}, \quad \mathfrak{h}_1 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \mathfrak{Z}_0. \qquad (11)$$

1) Bei Bildung des Volumintegrals ist zu beachten, daß der Integrand unendlich wird, wenn der Aufpunkt in einen „Erregungspunkt" ($\mathfrak{e}_0 \neq 0$) fällt. Ein solcher Punkt ist bei Bildung des Integrals durch eine kleine Kugel zunächst auszuscheiden. Läßt man ihren Radius unendlich klein werden, so verschwindet ihr Beitrag, und das Volumintegral bleibt endlich.

Das nunmehr vorhandene elektrische Feld

$$\mathfrak{e}_0 + \mathfrak{e}_1 \qquad (12)$$

wird auf der Drahtoberfläche nicht senkrecht stehen. Sei die parallele Komponente mit p_1, die senkrechte mit q_1 bezeichnet.

Diese beiden Komponenten des elektrischen Feldes werden in jedem Leiterelement einen Strom i_2 und wahre Ladungen ϱ_2 hervorrufen gemäß[1])

$$\frac{1}{C}\frac{\partial \varrho_2}{\partial s} + L\frac{\partial i_2}{\partial t} + p_1 = 0, \qquad (13)$$

$$\frac{\partial i_2}{\partial s} + \frac{\partial \varrho_2}{\partial t} + \frac{1}{4\pi}\frac{\partial q_1}{\partial t} = 0. \qquad (14)$$

Wird die den Anfangsbedingungen

$$i_2(0s) = 0, \quad \varrho_2(0s) = 0 \qquad (15)$$

entsprechende Lösung dieser Gleichungen (13) (14) der Lösung i_0, ϱ_0 superponiert, so ist die Randbedingung erfüllt, falls das von i_2, ϱ_2 herrührende elektrische und magnetische Feld jedes Leiterelementes nur in nächster Nähe von endlicher Größe ist. Ist dies nicht der Fall, so wird sich das obige Spiel wiederholen: Die Ladungen ϱ_2 erzeugen ein Potential

$$\Phi_2 = \int \frac{\varrho_2}{r}\, d\omega - \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varrho_2}{C} \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial \nu}\, d\omega \qquad (16)$$

und ein elektrisches Feld

$$\mathfrak{e}_2 = - \operatorname{grad} \Phi_2. \qquad (17)$$

Der Strom i_2 erzeugt in Verbindung mit dem Verschiebungsstrom $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{e}_2}{\partial t}$ ein elektromagnetisches Feld $\mathfrak{e}_3$, $\mathfrak{h}_3$ gemäß den Feldgleichungen

$$\left.\begin{aligned} 4\pi i_2 + \frac{\partial \mathfrak{e}_2}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{e}_3}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{h}_3 \quad \operatorname{div} \mathfrak{e}_3 = 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{h}_3}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathfrak{e}_3 \quad \operatorname{div} \mathfrak{h}_3 = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

welches sich aus dem Hertzschen Vektor

$$\mathfrak{Z}_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathfrak{f}}{r} \int_0^{t-\frac{r}{c}} i_2\, dt - \frac{1}{4\pi}\int \frac{dv}{r} [\mathfrak{e}_2]_{t-\frac{r}{c}} \qquad (19)$$

berechnet:

$$\mathfrak{e}_3 = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{Z}_2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_2}{\partial t^2}; \quad \mathfrak{h}_3 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \mathfrak{Z}_2. \qquad (20)$$

Das elektrische Feld

$$\mathfrak{e}_0 + \mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 + \mathfrak{e}_3$$

habe an der Drahtoberfläche die Tangentialkomponente p_3 und Normalkomponente q_3.

1) Diese Gleichungen entsprechen bei konstanten C, L der Gleichung der erzwungenen Saitenschwingungen.

Wenn $p_3 \mp 0$, ist die Lösung i_4, ϱ_4 der Gleichungen

$$\frac{1}{C}\frac{\partial \varrho_4}{\partial s} + L\frac{\partial i_4}{\partial t} + p_3 = 0, \tag{21}$$

$$\frac{\partial i_4}{\partial s} + \frac{\partial s_4}{\partial t} + \frac{1}{4\pi}\frac{\partial q_3}{\partial t} = 0 \tag{22}$$

unter der Anfangsbedingung

$$i_4(0, s) = 0, \quad \varrho_4(0, s) = 0 \tag{23}$$

zu superponieren.

Man erhält so sukzessive Approximationen für Stromdichte i und wahre Ladungen ϱ der gesuchten Lösung des Randwertproblems in der Gestalt

$$i = i_0 + i_2 + i_4 + \cdots, \tag{24}$$

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_2 + \varrho_4 + \cdots, \tag{25}$$

ferner das elektrische Feld

$$\mathfrak{e} = \mathfrak{e}_0 + \mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 + \mathfrak{e}_3 + \cdots \tag{26}$$

und das magnetische Feld

$$\mathfrak{h} = \mathfrak{h}_1 + \mathfrak{h}_3 + \mathfrak{h}_5 + \cdots \tag{27}$$

Der Randbedingung wird mit jeder Annäherung umso genauer genügt, je schneller die Lösungen $i_0, i_2, \cdots, \varrho_0, \varrho_2, \cdots$ nach Null gehen.

Zu beweisen bleibt die Konvergenz dieser Reihen (24)–(27). Der Beweis wird sich unter gewissen Stetigkeitsvoraussetzungen über die geometrische Gestalt des linearen Leiters führen lassen und soll an anderer Stelle nachgeholt werden. Diesen vorausgesetzt genügen die Größen[1] $\mathfrak{i}$, ϱ, $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ den Maxwellschen Gleichungen, der Anfangsbedingung und der Grenzbedingung außerhalb und auf der Oberfläche der Leiter. Sie stellen also die gesuchte Lösung dar.

§ 3. Die Differentialgleichungen der Windungsverkettung als Sonderfall.

Wir betrachten nunmehr noch den Fall einer Spule, bei welcher die Entwickelung des vorigen § 3 mit der ersten Näherung abgebrochen werden kann, setzen also

$$i = i_0 + i_2, \tag{28}$$

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_2, \tag{29}$$

$$\mathfrak{e} = \mathfrak{e}_0 + \mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 + \mathfrak{e}_3, \tag{30}$$

$$\mathfrak{h} = \mathfrak{h}_1 + \mathfrak{h}^3 \tag{31}$$

in der Annahme, daß auf der Drahtoberfläche die Tangentialkomponente p_3 von $\mathfrak{e}_0 + \mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 + \mathfrak{e}_3$ bereits genügend nahe $= 0$ ist.

Die Spule bestehe aus vielen einander gleichen Windungen. Die in den Gleichungen (13) (14) auftretende Kapazität der Längeneinheit C bestehe aus Erdkapazität und Kapazität gegen die entfernten Windungen. Das Glied $\frac{\partial \varrho_0}{\partial t}$ der Gleichung (3) ist dann der Ladestrom, welcher von einem Spulenelement durch das Dielektrikum zur Erde und nach den entfernten Windungen fließt. Der Verschiebungsstrom $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial q_1}{\partial t}$ in Gleichung (14) entspricht einem Ladestrom, welcher von der Kapazität benachbarter Windungen gegeneinander herrührt. Indem man auf die genaue Verfolgung der Wellenausbreitung in den Windungen verzichtet, kann man $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial q_1}{\partial t}$ durch diesen Ladestrom ersetzen. Ist γ die Windungskapazität der Längeneinheit zwischen benachbarten Leitern, so berechnet er sich folgendermaßen[1]): Von dem zum Parameter s gehörigen Leiterelement fließt zu dem um eine Windungslänge w entfernten Leiterelement $s + w$ der Ladestrom (auf die Längeneinheit bezogen)

$$\gamma \cdot \frac{\partial}{\partial t}[\varrho_2(s) - \varrho_2(s + w)], \tag{32}$$

ferner zu dem Leiterelement $s - w$ der Ladestrom

$$\gamma \cdot \frac{\partial}{\partial t}[\varrho_2(s) - \varrho_2(s - w)], \tag{33}$$

also insgesamt, wenn w sehr klein ist,

$$\gamma \cdot \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial^2 \varrho_2}{\partial s^2} w^2\right] = \gamma w^2 \frac{\partial^3 \varrho_2}{\partial t\, \partial s^2}. \tag{34}$$

Ersetzt man hierdurch das Glied $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial q_1}{\partial t}$ in (14), so lautet diese Gleichung

$$\frac{\partial i_2}{\partial s} + \frac{\partial \varrho_2}{\partial t} + \gamma w^2 \frac{\partial^3 \varrho_2}{\partial t\, \partial s^2} = 0. \tag{35}$$

Beachtet man ferner, daß der Ladestrom $\frac{\partial \varrho_0}{\partial t}$ gemäß der Definition der Kapazität C sich von Windung zu Windung so wenig ändert, daß $\frac{\partial^2 \varrho_0}{\partial s^2}$ als klein angenommen werden kann, so folgt aus (35), (29), (28), (3)

$$\frac{\partial i}{\partial t} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \gamma w^2 \frac{\partial^3 \varrho}{\partial t\, \partial s^2} = 0. \tag{36}$$

Wir machen ferner die Annahme, daß das Feld $\mathfrak{e}_0$ an der Drahtoberfläche bereits auf dem Leiter senkrecht stehe. Die elektromotorische Kraft p_1 berechnet sich dann aus dem Hertzschen Vektor nach (11). Statt dessen kann sie auch als Wirkung der gegenseitigen Induktion benachbarter Windungen dargestellt werden[1]). Sei μ die Wechselinduktion zweier Nachbarwindungen (auf die Längeneinheit bezogen). In dem zum

1) Der Vektor der Stromdichte $\mathfrak{i} = i\,d\mathfrak{j}$, wo i der Skalar (25) und $d\mathfrak{j}$ das Linienelement der Drahtachse ist.

1) Vgl. z. B. Rüdenberg a. a. O. S. 446–448.

Parameter s gehörigen Leiterelement entsteht dann infolge der Indukion seitens der um eine Windungslänge w entfernten Elemente $s+w$ die elektromotorische Kraft (pro Längeneinheit)

$$\mu \frac{\partial}{\partial t} i_2 (s+w) + \mu \frac{\partial}{\partial t} i_2 (s-w), \qquad (37)$$

ferner durch Selbstinduktion der Windung[1])

$$-2\mu \frac{\partial}{\partial t} i_2(s), \qquad (38)$$

also insgesamt, wenn w klein ist,

$$\mu w^2 \frac{\partial^3 i_2}{\partial t \, \partial s^2}. \qquad (39)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (13) ein, so wird (13)

$$\frac{1}{C} \frac{\partial \varrho_2}{\partial s} + L \frac{\partial i_2}{\partial t} + \mu w^2 \frac{\partial^3 i_2}{\partial t \, \partial s^2} = 0. \qquad (40)$$

Beachtet man ferner, daß der Strom i_0 infolge der Definition der Größen C, L in (13), (14) von Windung zu Windung nur wenig sich ändert, so daß $\frac{\partial^2 i_0}{\partial s^2}$ klein ist, so folgt aus (40), (29), (28), (2)

$$\frac{1}{C} \frac{\partial \varrho}{\partial s} + L \frac{\partial i}{\partial t} + \mu w^2 \frac{\partial^3 i}{\partial t \, \partial s^2} = 0. \qquad (41)$$

(41), (36) sind die bekannten Differentialgleichungen, welche die Windungsverkettung in Spulen beschreiben. Sie sind in unserem allgemeinen Verfahren als erste Stufe der Näherung enthalten. Wie aus vorigem hervorgeht, sind sie nur unter stark vereinfachenden Annahmen über den Bau der Spule zulässig.

1) Der Selbstinduktionskoeffizient einer einzelnen Windung wird hier $= 2\mu$ gesetzt. Diese Annahme bewirkt eine unwesentliche Änderung in der Definition der in § 2 eingeführten Selbstinduktion L der ganzen Spule pro Längeneinheit.

(Eingegangen 9. Dezember 1924.)

Zur heterochromatischen Photometrie.

Von Clemens Schaefer.

1. Die Schwierigkeiten der heterochromatischen Photometrie sind bekannt. Indessen meine ich hiermit jetzt nicht die technischen Schwierigkeiten der Messung, sondern eine grundsätzliche. Es ist nämlich von vornherein keineswegs sicher, ob es überhaupt einen Sinn hat, von der Helligkeit z. B. eines vorgelegten farbigen Pigmentes zu sprechen in dem Sinne, daß man von zwei verschiedenfarbigen Pigmenten die Aussage machen kann, „sie seien gleich hell", während es andererseits seit Helmholtz bekannt ist, daß man bei einem solchen den Farbton und die Sättigung bestimmen kann. Auf diese grundsätzliche Frage hat Schrödinger[1]) in einer interessanten Arbeit hingewiesen und gezeigt, daß, um von der Helligkeit einer bestimmten Farbe im obigen Sinne reden zu können, d. h. um heterochromatisch photometrieren zu können, ein gewisser dreidimensionaler Pfaffscher Differentialausdruck mit experimentell bestimmbaren Koeffizienten ein totales Differential sein muß. Die Berechtigung dieser Forderung läßt sich auch ohne Rechnung leicht einsehen: Wenn man zwei verschieden gefärbte Pigmente, deren Farbtöne im Spektrum weit auseinander liegen, photometrieren will, so steht dem die Schwierigkeit entgegen, daß für das normale farbentüchtige Auge der Eindruck der Farbqualität so überwiegend ist, daß es vielfach gar nicht imstande ist zu sagen, welches Pigment heller erscheint, abgesehen von ganz extremen Fällen. Auf diese extremen Fälle gründet sich aber offenbar unser instinktives „Gefühl", daß man von Helligkeit gefärbter Pigmente überhaupt reden kann. Man kann nur so verfahren, daß man zwischen die beiden auf ihre Helligkeit zu vergleichenden Pigmente Zwischenstufen einschaltet, so daß die Farbenunterschiede zweier aufeinanderfolgender Stufen gering sind. So kann man, von dem ersten Pigment ausgehend, über eine gewisse Anzahl von Zwischenstufen — d. h. fast isochromatisch — zu dem Endpigment gelangen, d. h. zu einem bestimmten, seine Helligkeit charakterisierenden Zahlenwert (natürlich relativ zu dem Ausgangspigment). Voraussetzung ist dabei aber, daß man stets zu demselben Endresultat kommt, gleichgültig wieviele und welche Zwischenstufen man einschaltet: das Resultat der „Helligkeitsmessung" muß unabhängig vom „Wege" sein. Das ist aber nichts anderes als die oben formulierte Schrödingersche Bedingung.

Außer einer kurzen Mitteilung von Kohlrausch[2]) liegt meines Wissens keine experimentelle Prüfung dieser Frage vor. Kohlrausch hat in einer Reihe von Aufsätzen gelegentlich einer eindringenden Kritik der Ostwaldschen Farbtheorie die Ergebnisse dreier Versuchsreihen mitgeteilt. Indessen schien mir diese Frage doch noch einer weiteren Untersuchung wert zu sein, und so veranlaßte ich Herrn Gibsone, in meinem Institut derartige Messungen auszuführen, über deren Er-

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **63**, 397, 427, 481, 1920.

2) K. W. F. Kohlrausch, Phys. Zeitschr. **21**, 423, 1920.

gebnisse ich hier berichte. Von vornherein habe ich Wert darauf gelegt, verschiedene photometrische Methoden zu benutzen; die Erfüllung bzw. Nichterfüllung der Schrödingerschen Bedingung ist ja gleichzeitig ein Kriterium für ihre Brauchbarkeit zu diesem Zwecke.

2. Ein vortreffliches Material für die Untersuchung bildet der Ostwaldsche Farbenatlas, von dem ein Exemplar im Marburger Institut vorhanden ist und dessen sich auch Kohlrausch bedient hat. Man sucht sich einen sogenannten Farbkreis heraus, bezeichnet die Helligkeit eines Blättchens, etwa des mit 00 bezeichneten, mit 100 und photometriert in gewissen Stufen, deren zweckmäßigste Höhe sich durch die Versuche selbst ergeben muß, den ganzen Farbkreis durch: man muß dann, wenn die Schrödingersche Bedingung gilt, oder praktisch ausgedrückt, wenn die benutzte Methode zur heterochromatischen Photometrie brauchbar sein soll, zum Ausgangswerte 100 zurückgelangen. Es ist eben die Frage zu untersuchen, ob dies der Fall ist, bzw. mit welcher Genauigkeit es der Fall ist. Natürlich ist experimentell die Frage von Wichtigkeit, wie eng die Stufen sein müssen.

Benutzt wurden zu den Messungen ein Glansches Spektralphotometer, von dem das Prisma entfernt worden war, sowie ein Flimmerphotometer Bechsteinscher Konstruktion von der Firma Schmidt und Haensch. Bei dem ersteren wurde das Bild zweier Blättchen des Farbatlasses auf je eine Spalthälfte geworfen, dann durch Drehen des Okularnikols auf „möglichste Ähnlichkeit" eingestellt; in bekannter Weise ergibt sich dann das Helligkeitsverhältnis der beiden beobachteten Blättchen.

Bei dem Flimmerphotometer war die ursprüngliche Einrichtung folgende: Durch ein Fernrohr beobachtet man zwei Seiten eines Gipsprismas, deren Schnittkante durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht (ähnlich wie beim Ritchie-Photometer). Durch eine mechanische Vorrichtung wurde abwechselnd die linke oder rechte Seite beleuchtet; diese beiden Prismenseiten wurden von verschiedenfarbigem Licht getroffen. Für uns war diese Einrichtung nicht zu gebrauchen. Ich habe sie deshalb so umgeändert, daß unmittelbar vor den beiden Prismenflächen die zu untersuchenden Blättchen angebracht wurden, die nun von weißem Licht beleuchtet werden. Die Einrichtung war einfach und hat gut funktioniert. Selbstverständlich konnten bei beiden Photometern die beiden Blättchen miteinander vertauscht werden, so daß Asymmetrie der Anordnung immer eliminiert war.

3. Es stellte sich als zweckmäßig heraus, den hundertteiligen Farbkreis in 12 Stufen gleicher Höhe durchzumessen; es wurde also i. A. 00 mit 08, dieses mit 16 usw. verglichen: wenn nicht alle erforderlichen Blättchen im Farbatlas vorhanden waren, so wurden die nächstgelegenen Blättchen gewählt. Die Versuche erforderten eine gewisse Einübung: die erste Messung war recht ungenau, bis der Beobachter sich an die Art der Einstellung gewöhnt hatte; dann aber waren die Messungen innerhalb geringer Fehlergrenzen reproduzierbar. Die Tabelle I zeigt drei Messungen am Farbkreis *nc* (der in der Ostwaldschen Bezeichnung den mittleren Farbgehalt 48, den Weißgehalt 7 und den Schwarzgehalt 45 besitzt); es sind die drei ersten Messungen, die Herr Gibsone überhaupt gemacht hat.

Tabelle I.

Farbkreis *nc*.

Farbton	1. Messung	2. Messung	3. Messung
00—08	98,8	98,8	97,1
08—17	76,8	76,8	68,5
17—25	70,6	70,6	61,3
25—33	58,5	58,5	52,1
33—42	36,9	36,9	31
42—50	27,1	27,1	22,7
50—58	40,3	40,3	33,5
58—67	50,2	46,9	41,8
67—75	52	44,4	39,6
75—83	55,3	47,3	42,4
84—92	87,6	73,6	67
92—100	136,2	100,4	104,3
Gesamtfehler:	36,2%	0,4%	4,3%

Während die erste Messung die enorme Abweichung von 36,2 Proz. von der Schrödingerschen Bedingung aufweist, weichen die zweite und dritte nur um 0,4 bzw. 4,3 Proz. ab. An sich könnte natürlich die kolossale Abweichung der ersten Messung in einer Nichterfüllung der Schrödingerschen Forderung begründet sein; die folgenden Messungen aber zeigen deutlich, daß die Abweichung lediglich der Ungeübtheit des Beobachters zur Last zu legen ist. Fig. 1 gibt die drei Messungen graphisch wieder.

Den Einfluß der Stufenhöhe zeigt die Tabelle II; sie gibt Messungen am Farbkreis *ia* wieder (Farbgehalt 55, Weißgehalt 16, mittlerer Schwarzgehalt 29). Es wurde einmal der ganze Farbkreis in einer einzigen Stufe[1]) (00 gegen 50) dann in drei Stufen (00 bis 25, 25 bis 50, 50 bis 75, 75 bis 00) entsprechend in 4, 6, 12, 24, 48 Stufen durchgemessen. Die

1) d. h. 1 Zwischenblättchen (50) eingeschaltet, entsprechend 3 Zwischenstufen (25, 50, 75) usw.

Tabelle II.

Farbkreis *ia.*

Farbton	1 Zwischenstufe	3 Z.-St.	4 Z.-St.	6 Z.-St.	12 Z.-St.	24 Z.-St.	48 Z.-St.	Mittelwert
00—02							90,5	
02—04						98,2	100	99,1
04—06							97,8	
06—08					96	93,2	94,8	94,7
08—10							90,1	
10—13						82,8	83,2	83
13—15							78,8	
15—17				76	80,5	77	76,6	77,5
17—19							76,6	
19—21						76,9	75	76
21—23							73,3	
23—25			78,4		79,5	73,6	72,8	76,1
25—27							68,7	
27—29						64	63,1	63,5
29—31							58,8	
31—33		62,2		57,4	61,8	56	57,6	59
33—35							52,3	
35—38						38,8	39,2	39
38—40					38,2		34,9	
40—42						35,4	34,4	34,9
42—44							32,3	
44—46					34	32,6	29,7	31,2
46—48							28,6	
48—50	31,8		31,5	32,2	32,6	33,4	29,6	32,2
50—52							32	
52—54						36	34,2	35,1
54—56							36,9	
56—58					41,8	40,2	38,9	40,1
58—60							42	
60—63						47,1	45,8	46,4
63—65							40,8	
65—67		52,4		49,7	52,3	51,6	50,4	51,3
67—69							51,7	
69—71						49,8	51,7	50,8
71—73							51,7	
73—75			49,4		50,7	50,3	51,7	50,5
75—77							54,2	
77—79						52,8	54,2	53,5
79—81							53,2	
81—83				52,2	53,7	55	55,8	54,2
83—85							60,5	
85—88					68,7	69,4	69,8	69,6
88—90							77,5	
90—92					82,8	85,2	81,6	83,2
92—94							86,7	
94—96						96,1	89	92,5
96—98							94,7	
98—100		104	101,4	100,3	98	103,1	100,7	101,5
Gesamtfehler:		+ 4%	+ 1,4%	+ 0,3%	− 2%	+ 3,1%	+ 0,7%	+ 1,5%

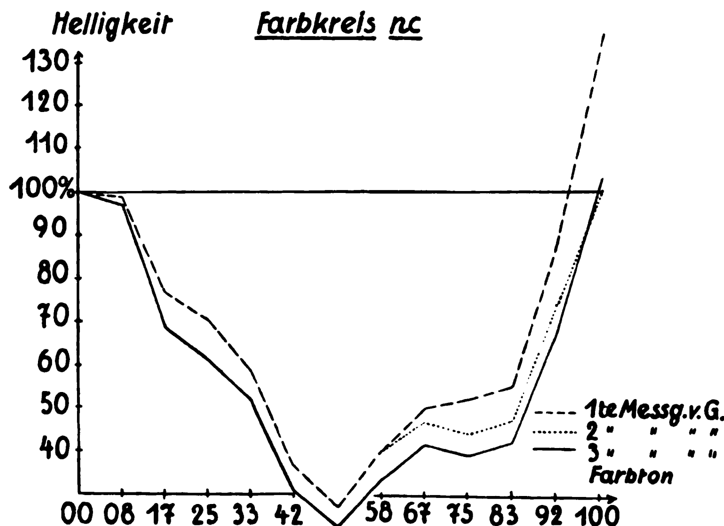


Fig. 1.

Durchmessung in einer Stufe ist natürlich an sich sinnlos und sie kann in keinem Falle etwas zu der Entscheidung der uns hier beschäftigenden Frage beitragen; sie zeigt nur, wie gut die direkt gemessene Helligkeit des Blättchens 50 mit den Messungen mit anderer Stufenhöhe übereinstimmt. Das Ergebnis ist bei allen Messungen, daß die Schrödingersche Bedingung bis auf einige Prozent erfüllt ist: die Stufenhöhe ist an sich also gleichgültig; eine zu geringe Zahl von Stufen erhöht aber die Schwierigkeit der Einzelmessung, eine zu große Zahl läßt den Gesamtfehler anwachsen durch die zu große Zahl der an sich mit geringerem Fehler behafteten Einzelmessungen; wir halten im allgemeinen zwölf Stufen für das zweckmäßigste.

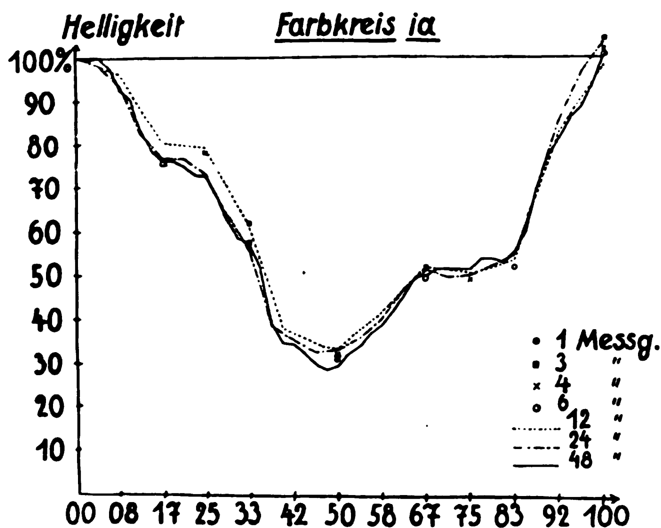


Fig. 2.

Die Fig. 2 illustriert die Zahlen der Tabelle. Im folgenden mögen noch die Zahlen für die Farbkreise *ba, ea, pa, pn* angegeben sein. Die Einrichtung der Tabelle ist wohl ohne weiteres verständlich.

Tabelle III.

Farbkreise *ba*, *ea*, *pa* und *pn*.

Farbton	*ba* Messung	*ea* Messung	*pa* Messung	*pn* Messung
00—08	99,2	92,7	90	94,6
08—17	98,6	89,2	85,2	90,4
17—25	97,3	84,7	79,2	86,6
25—33	92,1	87,5	58,4	85
33—42	90,6	79,6	(39,8)	77
42—50	95,8	72,2	(28,9)	74,2
50—58	103,9	66,4	(36,8)	71,9
58—67	98	76,3	(42,1)	72,4
67—75	101	79,8	(42,2)	74,2
75—83	102	82,6	(45,5)	80,4
83—92	107,5	92,8	71,8	90,3
92—10	104,1	102	103,1	101,2
Gesamtfehler:	+ 4,1%	+ 2%	+ 3,1%	+ 1,2%

Man erkennt die gute Erfüllung der Schrödingerschen Forderung.

4. Von Interesse ist die Frage, wie verschiedene Beobachter einstellen. In den Figuren 5, 6 und 7 sind die älteren Beobachtungen von Kohlrausch mit solchen von Gibsone und denen eines zweiten Marburger Beobachters U. zusammengestellt. Abweichungen sind unzweifelhaft vorhanden; doch sind sie wohl in der Hauptsache der Verschiedenheit der Farbtäfelchen zuzuschreiben, die Kohlrausch und wir benutzt haben — über die Reproduzierbarkeit des Atlasses ist nichts bekannt —, die sich auch im Licht verändern, worauf schon

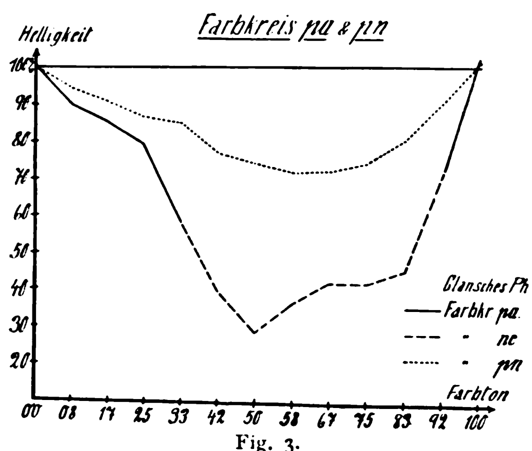


Fig. 3.

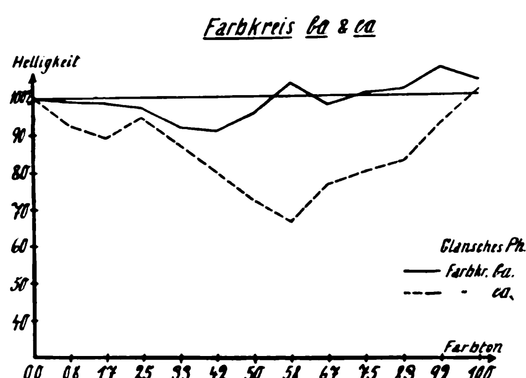


Fig. 4.

Ostwald hinweist. Dafür spricht einerseits, daß bei allen Beobachtern die Schrödingersche Forderung — trotz aller Differenz der Zwischenmessungen — gut erfüllt ist[1]).

Anderseits stimmen in Fig. 7 die Messungen von Herrn Gibsone mit denen eines dritten Marburger Beobachters J. — die an denselben Farbblättchen gemacht sind — besonders gut überein. Die Tabellen IV und V belegen dies genauer.

Tabelle IV.

Farbton	Farbkreis *ia*		Farbkreis *nc*		
	Messung v. K.	Messg. v. G.	Messg. v. K.	Messg. v. U.	Messg. v. G.
00—04	105,5	99,1			
04—08	93	94,7	103,8	101,3	97,1
08—13	87	83			
13—17	86,7	77,5	78,5	79,3	86,5
17—21	87,9	76			
21—25	87,1	76,1	74,4	74	61,3
25—29	76,3	63,5			
29—33	64,6	59	58,5	64,4	52,1
33—38	46,8	39			
38—42	38,4	34,9	34	43,2	31
42—46	36,8	31,2			
46—50	32,7	32,2	25,9	35,3	22,7
50—54	39,2	35,1			
54—58	45,4	40,1	42,4	43,9	33,5
58—63	57,2	46,4			
63—67	59,8	51,3	55,7	58,6	41,8
67—71	61,2	50,8			
71—75	57,3	50,5	55,7	52,8	39,6
75—79	55,3	53,5			
79—83	61,5	54,2	55	58,2	42,4
83—88	74,2	69,2			
88—92	86,4	83,2	71,5	83,2	67
92—96	97,2	92,5			
96—100	100	101,5	100	113	104,3
Gesamtfehler:	+ 2,4%	+ 1,5%	— 8,9%	+ 13%	+ 4,3%

1) Bei Kohlrausch's Messungen ist der Fehler ausgeglichen, so daß bei ihm scheinbar überhaupt keine Abweichung von der Schrödingerschen Forderung auftritt; nach seinen Angaben beträgt jedoch sein Gesamtfehler bei 2 Meßreihen 2,4 bezw. 8,9 Proz., ist also tatsächlich in derselben Größenordnung wie bei uns.

Tabelle V.
Farbkreis *la*.

Farbton	Messung von J	Messung von G.
00—04	96,5	
04—08	89,4	88,1
08—13	82,1	
13—17	67,8	69
17—21	66,5	
21—25	66	68,9
25—29	61,8	
29—33	52,5	51,9
33—38	43,9	
38—42	27,3	25,3
42—46	25	
46—50	21,9	21,3
50—54	24,4	
54—58	28,1	29,4
58—63	36,2	
63—67	37,5	41,1
67—71	38	
71—75	38,5	41,6
75—79	38,9	
79—83	39,1	41,8
83—88	64,8	66
88—92	86,8	79,1
92—96	97,1	92
96—100	100,1	99,2
Gesamtfehler:	+ 0,1%	— 0,8%

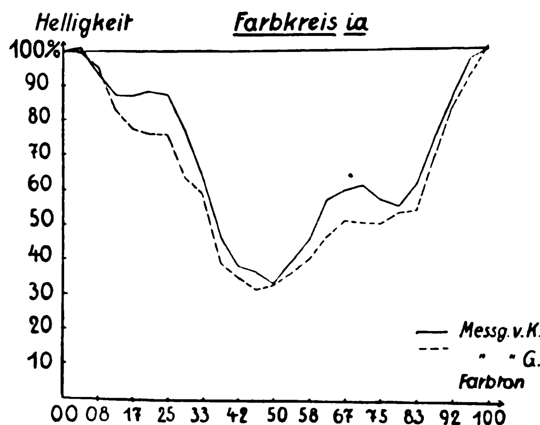


Fig. 5.

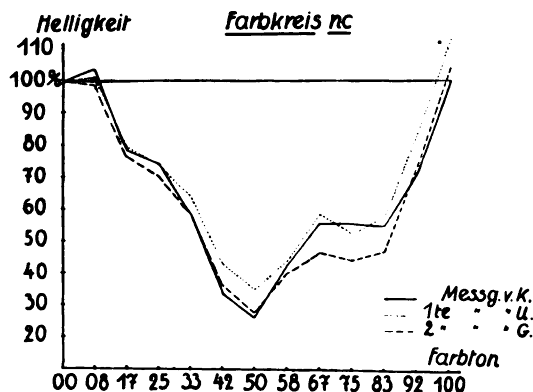


Fig. 6.

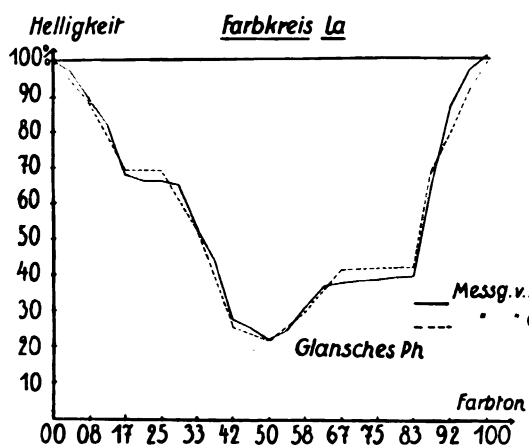


Fig. 7.

5. Die bisherigen Messungen sind sämtlich mit dem Glanschen Photometer — Einstellung auf größte Ähnlichkeit — gemacht worden. Im folgenden gebe ich einige Daten wieder, die mit dem modifizierten Flimmerphotometer gemacht worden sind. (Meines Erachtens ist übrigens die Einstellung nach diesem Prinzip im Grunde gleichfalls eine auf größte Ähnlichkeit.) Gemessen wurden die Farbkreise *ia* und *nc*; in Fig. 8 und 9 sind die Ergebnisse mit den am Glanschen Photometer erhaltenen zusammengestellt. Die Zahlen sind in der Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Farbkreis *ia*.

Glansches Photometer (Mittelwertskurve)		Flimmer-photometer
Farbton	Messung	Messung
00—08	94,7	92,2
08—17	77,5	75,4
17—25	76,1	74,3
25—33	59	56,8
33—42	34,9	39,6
42—50	32,2	35,5
50—58	40,1	41,5
58—67	51,3	51,9
67—75	50,5	50,2
75—83	54,2	59,8
83—92	83,2	81,4
92—100	101,5	95,2
Fehler:	+ 1,5%	— 4,8%

Farbkreis *nc*.

Glansches Photometer		Flimmerphotometer (Mittelwertskurve)
Farbton	3. Messung v. G.	
00–08	97,1	95,8
08—17	68,5	66
17—25	61,3	60,8
25—33	52,1	53
33—42	30	29,5
42—50	22,7	20,7
50—58	33,5	34,6
58—67	41,8	41,7
67—75	39,6	35,3
75—83	42,4	41,2
83—92	67,1	67,6
92—100	104,3	102,7
Fehler:	+ 4,3%	+ 2,7%

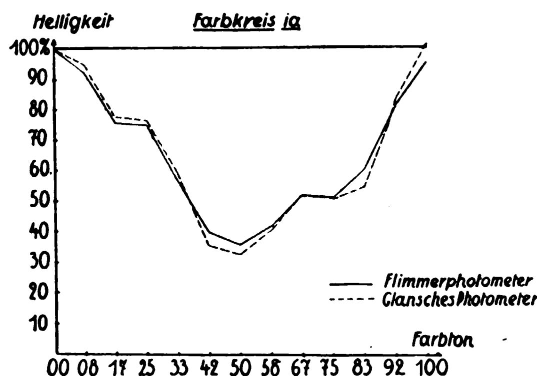


Fig. 8.

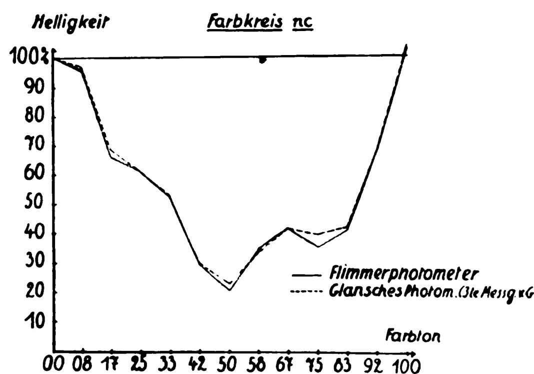


Fig. 9.

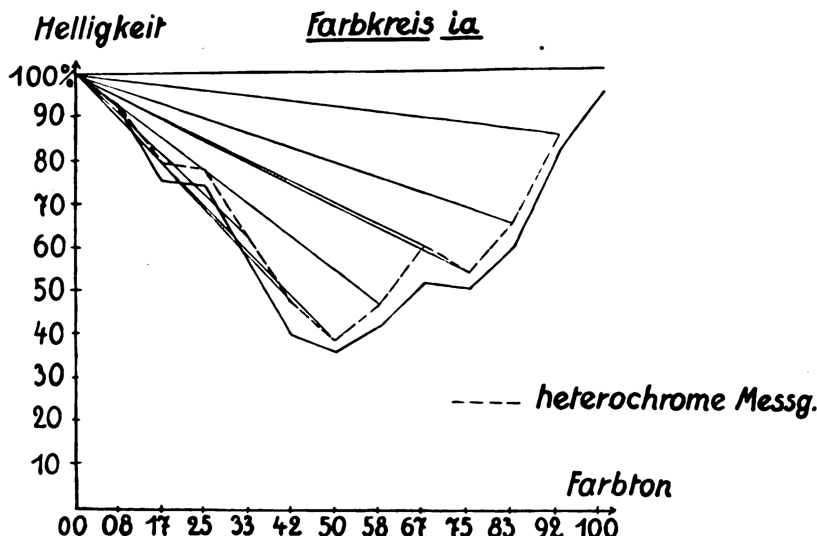


Fig. 10.

Man erkennt, daß beide Methoden innerhalb der Fehlergrenzen völlig übereinstimmende Werte liefern; insbesondere ist auch beim Flimmerphotometer die Schrödingersche Bedingunng erfüllt.

Eine weitere Tabelle VII (Fig. 10) zeigt den Einfluß der Stufenhöhe beim Flimmerphotometer; man erkennt auch hier, trotz nicht zu verkennender Abweichungen, daß die beiden Kurven denselben Verlauf haben. Praktisch ergibt sich, daß die Stufenhöhe auch beim Flimmerphotometer nicht zu groß genommen werden darf.

Tabelle VII.

Farbkreis *ia*.

Farbton und	Messung	Messung und	Farbton
00—08	92,2	92,6	00—08
08—17	75,4	79,7	00—17
17—25	74,3	77,5	00—25
25—33	56,8	62,4	00—33
33—42	39,6	45,2	00—42
42—50	35,5	38,4	00—50
50—58	41,5	46,7	00—58
58—67	51,9	60,4	00—67
67—75	50,2	54,2	00—75
75—83	59,8	65,7	00—83
83—92	81,4	85,4	00—92
92—100	95,2	—	00—100

Als Gesamtergebnis ist daher festzustellen: Da innerhalb der Fehlergrenzen die Schrödingersche Bedingung bei Benutzung des Glanschen Photometers (Einstellung auf größte Ähnlichkeit) und der Flimmermethode erfüllt ist, so ist der Begriff der Helligkeit einer Farbe im oben definierten Sinne als widerspruchsfrei und ihre experimentelle Bestimmung bei Benutzung einer dieser beiden Methoden als möglich zu betrachten. Wünschenswert ist natürlich die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf die anderen Methoden der Photometrie, insbesondere auf die Methode des Stereophotometers von Pulfrich; darauf hoffe ich zurückkommen zu können. Wegen aller Einzelheiten sei auf eine spätere ausführliche Veröffentlichung verwiesen.

Marburg a. d. Lahn, im Dezember 1924, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. Dezember 1924.)

Grenzschichtdicke und kritische Zahl.

Von Ludwig Schiller.

Nach Reynolds ist bekanntlich der Übergang von laminarer in turbulente Strömung in Röhren dann gegeben, wenn die „Reynoldssche Zahl" $R = \frac{u \cdot a}{\nu}$ (u = mittlere Geschwindigkeit im Rohrquerschnitt, a = Halbmesser, ν = kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit) einen bestimmten kritischen Wert R_{kr} erreicht hat. Dieser Zahlwert hängt noch wesentlich von dem Grad der Störungen ab, denen die Flüssigkeit vor und bei dem Einströmen in das Rohr unterworfen ist. Hierbei existiert jedoch eine untere Grenze, die auch bei sehr starken Anfangsstörungen nicht unterschritten wird und nach früheren Untersuchungen des Verfassers bei 1100 bis 1200 liegt[1]). Ein weiterer Para-

1) Vgl. etwa L. Schiller, Experimentelle Feststellungen zum Turbulenzproblem. Diese Zeitschr. **23**, 14, 1922.

meter, von dem der Umschlag der Strömung abhängt und der in der Reynoldsschen Zahl nicht auftritt, ist der Abstand der betrachteten Stelle vom Einlauf des Rohres, die sog. „Anlauflänge". Auch diese ist von Einfluß auf die kritische Zahl, und zwar, worüber Verfasser kürzlich an dieser Stelle berichtete[1]), derart, daß die kritische Zahl mit abnehmender Anlauflänge wächst. Im folgenden soll weiteres Material zu dieser Frage aufgezeigt und unter einem anderen Gesichtspunkt betrachtet werden, der den Anschluß unserer Röhrenversuche an Bestimmungen der „kritischen Zahl" für die Strömung längs Platten liefert, die neuerdings von Burgers und van der Hegge Zijnen[2]) in Delft ausgeführt wurden.

Nach den Regeln der Ähnlichkeitsmechanik müssen wir jetzt als maßgebend für den Umschlag der Strömung außer der (dimensionslosen) Reynoldsschen Zahl eine zweite Dimensionslose einführen. Dazu können wir, wie in dem erwähnten Bericht[1]) geschehen, die „relative Anlauflänge" $\frac{x}{a}$ wählen (x = Abstand der Meßstelle vom Einlauf). Wir können also setzen:

$$R_{kr} = f\left(\frac{x}{a}\right). \qquad (1)$$

Für $x = \infty$ folgt hieraus als Grenzfall das Reynoldssche Gesetz

$$R_{kr} = \text{Const.} \qquad (1\,a)$$

Ähnlich einfache Verhältnisse wie in diesem Fall des Rohres bei sehr großer Anlauflänge liegen vor bei der Strömung längs einer Platte (unendlich breit; ebenes Problem). Denn ebenso wie dort nur eine einzige charakteristische Längenabmessung auftritt, etwa der Halbmesser a, so auch hier nur eine, die Anlauflänge x. Mit ihr ergibt sich, ganz entsprechend der Reynoldsschen Zahl, als einzige dimensionslose Kombination der Ausdruck $R_{Pl} = \frac{u \cdot x}{\nu}$ (u = Geschwindigkeit der äußeren Strömung). Und für diesen konnte van der Hegge Zijnen tatsächlich auch das dem Reynoldsschen Gesetz (1 a) entsprechende

$$(R_{Pl})_{kr} = \left(\frac{u \cdot x}{\nu}\right)_{Pl,\,kr} = \text{Const.} \backsimeq 300\,000 \qquad (1\,b)$$

aus Änderungen des Geschwindigkeitsgradienten an der Platte bestätigen, die an der kritischen Stelle auftreten.

Statt des Ausdrucks $\frac{u \cdot x}{\nu}$ kann aber bei der Platte auch ein anderer eingeführt werden, wie dies auch schon von Burgers und van der Hegge Zijnen geschehen ist. Es gilt nämlich für die laminare Strömung längs einer Platte die Beziehung:

$$\frac{u \cdot x}{\nu} = C \cdot \left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)^2 \text{[1]}),$$

wo δ die Dicke der Prandtlschen Grenzschicht bedeutet, d. h. der wandnahen Schicht mit verzögerter Strömung. Man kann demnach als Dimensionslose auch $\frac{u \cdot \delta}{\nu}$ einführen, und van der Hegge Zijnens Messungen haben auch die entsprechende Beziehung bestätigt:

$$\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{Pl,\,kr} = \text{Const.} \backsimeq 3000. \qquad (1\,c)$$

Eine ganz ähnliche Entwicklung der Grenzschicht, wie von der Eintrittskante der Strömung bei einer Platte aus, findet nun bei laminarer Strömung auch in einem Rohr statt. Beginnend von der (geeignet abgerundeten) Einlauföffnung an, wo die Grenzschicht noch unendlich dünn ist, wächst sie (vgl. Fig. 1 b) unter dem Einfluß der Wandreibung mehr und mehr an, bis sie schließlich die Achse des Rohres erreicht hat und damit die parabolische Poiseuillesche Geschwindigkeitsverteilung fertig ausgebildet ist. Wenn somit auch eine ausgesprochene Verwandtschaft zwischen Platte und Rohr vorhanden ist, so herrscht doch auch andererseits ein wesentlicher Unterschied, nämlich das Druckgefälle beim Rohr und die begrenzte, schließlich auf Null sinkende Ausdehnung der dem Reibungs-

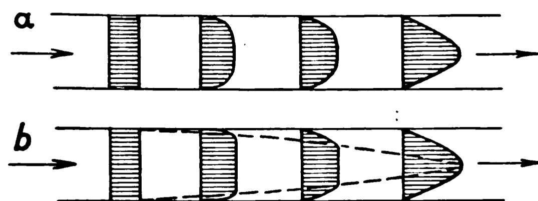


Fig. 1.

1) L. Schiller, Neue Versuche zum Turbulenzproblem. Diese Zeitschr. **25**, 541, 1924.

2) J. M. Burgers and B. G. van der Hegge Zijnen, Preliminary Measurements of the Distribution of the Velocity of a Fluid in the immediate Neighbourhood of a plane smooth Surface. Verh. d. Kon. Akad. v. Wetenschap. te Amsterdam (1) XIII, Nr. 3. (Meded. Nr. 5 uit het Labor. voor Aerodyn. en Hydrodyn. der Techn. Hoogesch. te Delft), S. 32; B. G. van der Hegge Zijnen, Measurements of the Velocity Distribution in the boundary Layer along a plane Surface. Thesis Delft 1924. (Mededel. Nr. 6 uit het Labor. voor Aerodyn. en Hydrodyn. der Techn. Hoogesch. te Delft), S. 25/6.

1) Siehe L. Prandtl, Abriß der Lehre von der Flüssigkeits- und Gasbewegung. S. 17.

einfluß der Wand noch nicht unterliegenden „Kernströmung", der bei der Platte die nach außen hin unbegrenzte äußere Strömung entspricht. Wir werden demnach füglich nicht erwarten können, die Beziehung (1c) über die ganze Rohrlänge bestätigt zu finden. Wohl aber steht zu erwarten, daß für die allerersten Partien des Rohres, für $\frac{x}{a} \rightarrow 0$ oder $\frac{\delta}{a} \rightarrow 0$, die Resultate übereinstimmen, also dort auch beim Rohr $\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{kr}$ dem Wert der Platte zustrebt:

$$\lim_{\delta = 0} \left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{\text{Rohr,kr}} = \left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{\text{Pl,kr}} = \text{der Const. von (1c)}.$$

Für die folgenden Teile des Rohres hingegen wird allgemein gelten:

$$\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{kr} = f\left(\frac{x}{a}\right). \qquad (2)$$

Bei unseren Messungen, deren Ergebnisse wir in Form der Gleichung (2) darstellen wollen, ist nun die Grenzschichtdicke δ nicht, wie bei van der Hegge Zijnen, unmittelbar gemessen, sondern es ist bestimmt $R_{kr} = \left(\frac{\bar{u} \cdot a}{\nu}\right)_{kr}$ als Funktion von $\frac{x}{a}$. Nun ist aber

$$\frac{\bar{u} \cdot \delta}{\nu} = R \cdot \frac{\delta}{a}, \qquad (3)$$

und $\frac{\delta}{a}$ können wir auf Grund einer früher aufgestellten Näherungstheorie[1]) für die Entwicklung der laminaren Anlaufströmung berechnen nach der Gleichung:

$$\frac{\delta}{a} = 2 - \sqrt{4 - 6\left(\frac{1}{1+\eta} - 1\right)}. \qquad (4)$$

Hierin ist:

$$\eta = \frac{u}{\bar{u}} - 1, \qquad (5)$$

wo u die Geschwindigkeit der Kernströmung bedeutet. Diese wird in der Näherungstheorie (Fig. 1b) über eine innere Kreisfläche hin jeweils als konstant angenommen, während Fig. 1a mehr dem wirklichen Bild entsprechen wird. Daß jedoch mit der Näherungstheorie eine recht gute Annäherung an die Wirklichkeit erreicht wird, beweist die mehrfach erprobte Berechnung des Widerstands in der Anlaufstrecke.

1) L. Schiller, Untersuchungen über laminare und turbulente Strömung. Forschungsarb. auf d. Gebiet des Ingenieurwesens **248**, 18ff., 1922; L. Schiller, Die Entwicklung der laminaren Geschwindigkeitsverteilung und ihre Bedeutung für Zähigkeitsmessungen. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **2**, 96ff., 1922.

Tabelle I.

	Beobachter	x (cm)	$\frac{x}{a}$	R_{kr}
Reihe I	Sch.-K. II.	53,5	178	9570
	Sch.-K. II.	53,5	178	10060
	Sch.	53,5	178	< 5390
	Sch.-R.	53,5	178	< 5645
	Sch.-R.	53,5	178	10000
	Sch.	68,5	227,5	> 4070
	Sch.-R.	68,5	227,5	> 5450
	Sch.-R.	68,5	227,5	5740
	Sch.-R.	68,5	227,5	5870
	Sch.-R.	83,5	277	4260
	Sch.-R.	83,5	277	4720
	Sch.-R.	83,5	277	4475
	Sch.-R.	105	348	> 4625 < 5125
	Sch.	105	348	> 4370 < 4950
	Sch.-K II.	105	348	< 4560
	Sch.-R.	120	398	> 5000 < 5285
	Sch.-K. II.	120	398	> 4650
	Sch.-R.	250	830	> 1263 < 1420
	Sch.-K. II.	250	830	wenig < 1148
	Sch.-R.	583,6	1937	1326
	Sch.-R.	583,6	1937	1332
	Sch.-K. II.	792	2635	> 1214 < 1260
	Sch.-R.	792	2635	1234
Reihe II	K. I.	10,5	34,9	> 7179 < 7581
	K. I.	20,5	68	> 4562 < 5584
	K. I.	30,5	101,3	etwas < 3428
	K. I.	30,5	101,3	4296
	K. I.	30,5	101,3	etwas < 5026
	Sch.-K. II.	53,5	178	3408
	Sch.-K. II.	53,5	178	3713
	Sch.-K. II.	53,5	178	4120
	K. I.	97	322	3083
	K. I.	180,6	598	> 1128 < 1225
	Sch.-K. II.	250	830	1253
	K. I.	341,5	1135	> 1070 < 1150
	Sch.-B.	792	2630	1256
	K. I.	792	2630	~ 1030
Reihe III	Sch.-K. I.	60,4	101,2	> 3743 < 4195
	Sch.-B.	347,8	581,5	> 3550 < 3570
	Sch.-B.	676,5	1128	> 3090
	Sch.-K. I.	676,5	1128	< 3630
Reihe IV	K. I.	20,4	34,1	> 5221 < 5668
	K. I.	40,4	67,6	> 4028 < 4093
	Sch.-B.	60,4	101,2	> 2520 < 3230
	K. I.	60,4	101,2	> 3219 < 3483
	Sch.-B.	347,8	581,5	> 1599 < 1768
	K. I.	347,8	581,5	> 1799 < 2426
	Sch.-K. II.	676,5	1128	> 1624 < 2032
	K. I.	676,5	1128	> 1660 < 1790

Die Werte von η erhält man am einfachsten aus einer graphischen Darstellung für η als $f\left(\frac{x}{aR}\right)$, die in Fig. 2 wiedergegeben ist, da sie nur an einer physikalischen Kreisen nicht stets zugänglichen Stelle veröffentlicht ist.

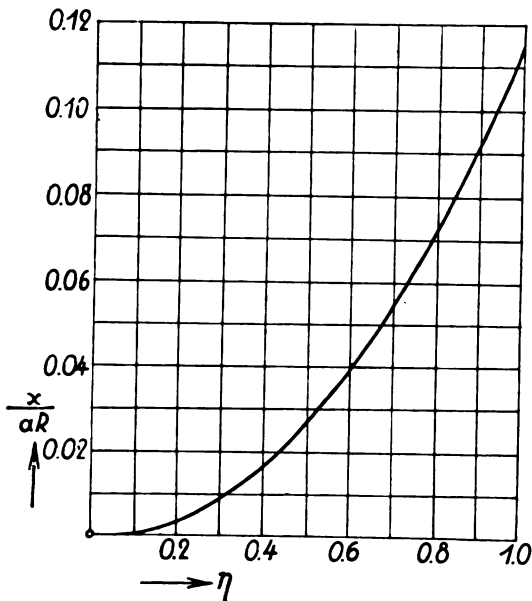


Fig. 2.

Die Messungen wurden ausgeführt an zwei gezogenen Messingrohren von 3 und 6 mm innerem Halbmesser mit abgerundetem Einlaufstück. Die Ergebnisse stammen teils von dem Beobachtungsmaterial zu einer Dissertation von Herrn Herbert Kirsten I, teils aus Beobachtungen, die der Verfasser mit der dankenswerten Hilfe verschiedener Mitarbeiter angestellt hat, und zwar der Herren Burbach, Kirsten I, Kirsten II und Reichhardt. Gemessen wurden stets bei allmählich steigenden Geschwindigkeiten die Widerstände aus dem Druckabfall längs der Meßstrecke. Deutlicher Anstieg des Widerstandes über den laminaren gilt als „kritischer Punkt" (für das Ende der Meßstrecke).

Da es äußerst schwierig ist, konstante Einströmungsbedingungen zu erhalten, so ist in Anbetracht der Labilität der Erscheinung mit großen Streuungen zu rechnen, um so mehr, als sich die einzelnen Messungsreihen oft auf mehrere Wochen verteilen. Der Verlauf der Funktion (2) wird also nur in großen Zügen zu ermitteln sein.

Tabelle I zeigt zunächst die Beobachtungsergebnisse. Reihe I wurde gewonnen mit $a =$ 3 mm und weitgehend beruhigtem Wasser im Vorratstrog, Reihe II am gleichen Rohr, jedoch mit dauerndem Zufluß zum Trog, Reihe III mit $a = 6$ mm und beruhigtem Wasser, Reihe IV am gleichen Rohr mit Zufluß zum Trog.

Die Tabelle enthält Beobacher, Anlauflänge x, relative Anlauflänge $\frac{x}{a}$ und kritische Zahl R_{kr}. Um einen einigermaßen glatten Kurvenverlauf für die Darstellung nach Gleichung (2) zu erhalten, wurden diese Beobachtungen zuerst aufgezeichnet (Fig. 3—6) und durch je eine Kurve schätzungsweise ausgeglichen. Für eine Anzahl Punkte dieser Kurven wurde dann in der oben angegebenen Weise $\frac{\delta}{a}$ und $\left(\frac{\bar{u}\cdot\delta}{\nu}\right)_{kr}$ berechnet und so die unteren Kurven der Fig. 7—10 erhalten. Da nach der benützten Theorie der Zusammenfluß der Grenzschicht bei $\frac{x}{aR} = 0{,}115$ erreicht ist, gilt der erwähnte Rechnungsgang nur jeweils bis zu dieser Stelle. Darüber hinaus ist $\left(\frac{\bar{u}\cdot\delta}{\nu}\right)_{kr} = \left(\frac{\bar{u}\cdot a}{\nu}\right)_{kr}$, also einfach $= R_{kr}$ eingetragen.

Außer den Kurven für $\left(\frac{\bar{u}\cdot\delta}{\nu}\right)_{kr}$ ist überall noch eine zweite für $\left(\frac{u\cdot\delta}{\nu}\right)_{kr}$ gezeichnet, wo u, wie oben, die Geschwindigkeit in der Achse, die der Kernströmung bedeutet. Man erhält $\frac{u\cdot\delta}{\nu}$ mit Benützung von (5) als:

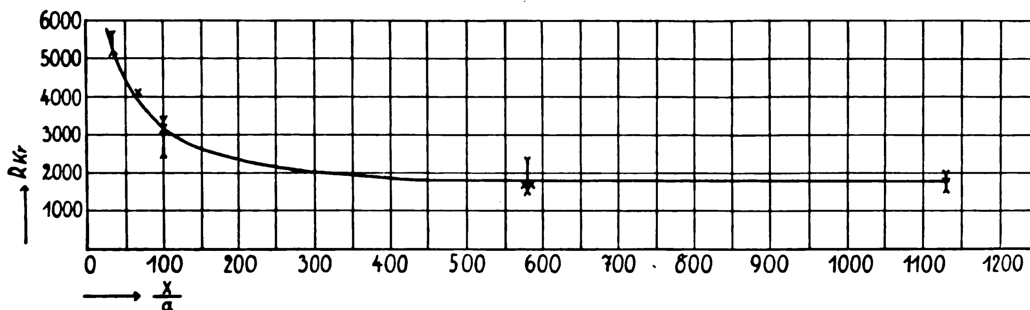


Fig. 3.

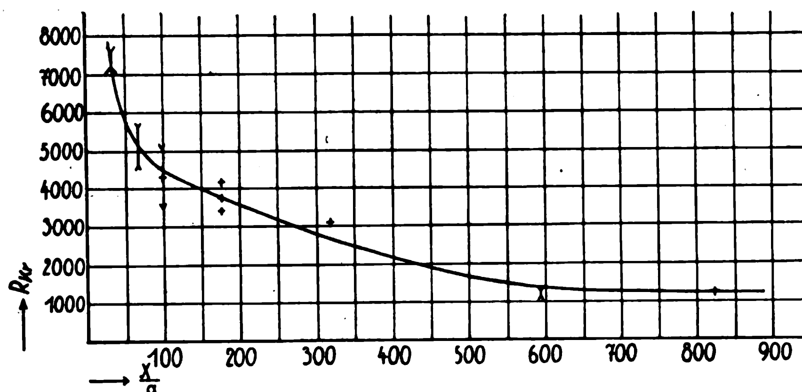


Fig. 4.

$$\frac{u \cdot \delta}{\nu} = \frac{\bar{u} \cdot \delta}{\nu} \cdot \frac{u}{\bar{u}} = \frac{\bar{u} \cdot \delta}{\nu}(1 + \eta). \quad (6)$$

Da nach dem Zusammenfließen der Grenzschicht $u = 2\bar{u}$ ist (Poiseuillesches Gesetz), gilt von $\frac{x}{aR} = 0{,}115$ aufwärts $\frac{u \cdot \delta}{\nu} = 2 R_{kr}$ und ist überall so aufgetragen.

Für $\frac{x}{a} \to 0$ bzw. $\frac{\delta}{a} \to 0$ strebt u dem Wert $\bar{u}$ zu, da hier die Grenzschicht unendlich dünn, also die Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{u}$ gleich der Geschwindigkeit der Kernströmung u werden muß. Hier müssen also die beiden Kurven zusammenlaufen, und zwar bei einem Wert von $\frac{u \cdot \delta}{\nu}$, der etwa dem der Platte nach Gleichung (1c) entspricht, für die ja u und $\bar{u}$ an und für sich gleiche Bedeutung haben.

Unsere Versuche (ausgezogener Teil der Kurven) reichen nicht bis ganz an den Einlauf heran, kommen ihm aber durchweg so nahe, daß der Punkt ihres Zusammenlaufens bei $\frac{x}{a} = 0$ ziemlich gut festliegt. Für das enge Rohr ergeben sich die Werte 4250 und 2000, für das weitere 1850 und 1650, wobei die größeren Werte jeweils für die größere Störungsfreiheit im Vorratswasser gelten. Diese Werte gruppieren sich gut um den Wert 3000 für die Platte, ergeben also in recht befriedigender Weise den erwarteten Anschluß zwischen Platte und Rohr. Im einzelnen ist zu den Zahlwerten noch folgendes zu bemerken. Was die Zuströmungsverhältnisse im Vorratsraum anlangt,

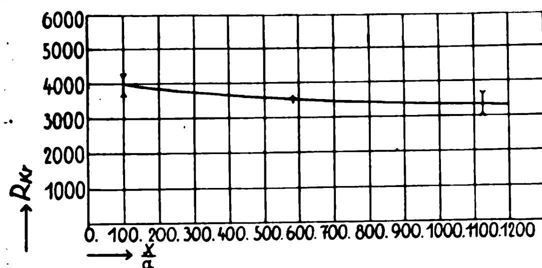


Fig. 5.

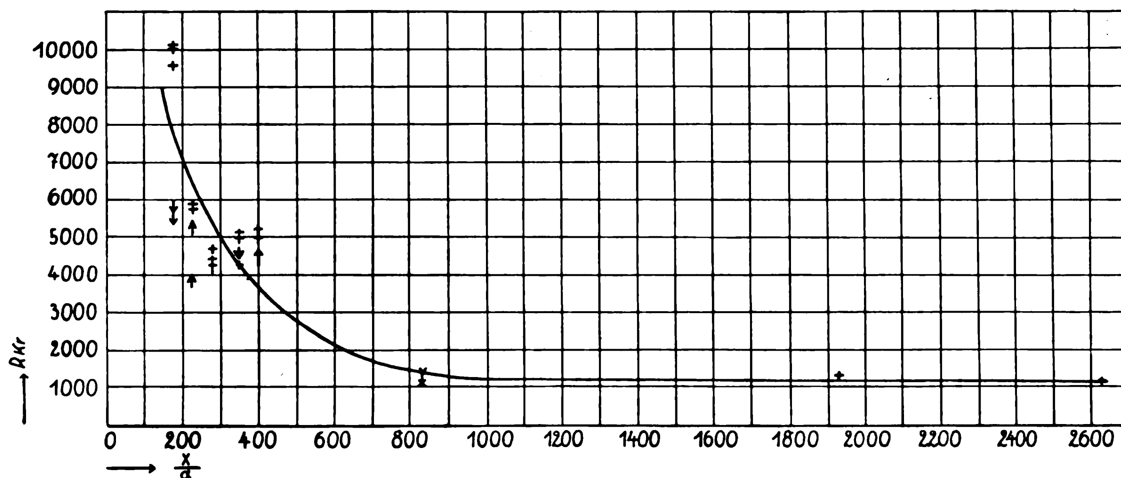


Fig. 6.

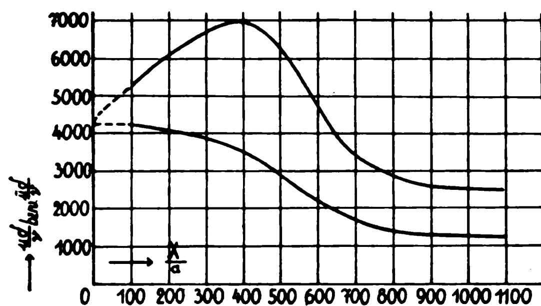


Fig. 7.

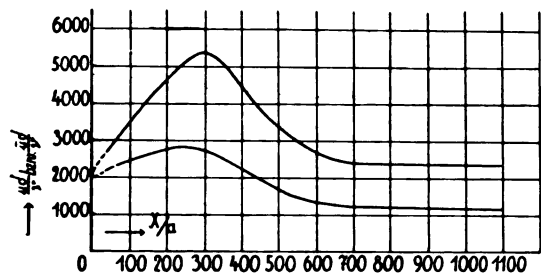


Fig. 8.

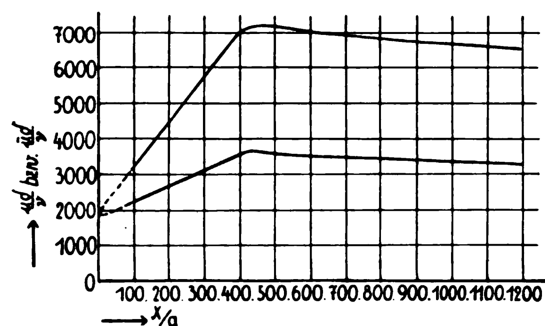


Fig. 9.

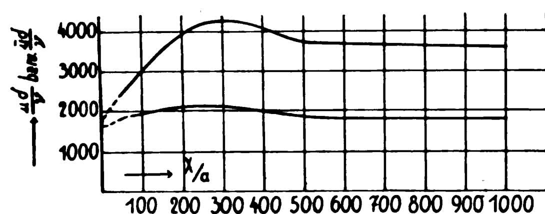


Fig. 10.

so dürfte bei unseren Versuchen gegenüber den Delfter Versuchen die größere Störungsfreiheit herrschen, dagegen ist die Gefahr einer Ablösung bei dem abgerundeten Rohreinlaufstück größer als bei der vorn zugeschärften Platte. Der größere Unterschied der beiden Werte bei dem engen Rohr (4250 und 2000) zeigt, daß hier die größere oder kleinere Störungsfreiheit im Vorratswasser das Ausschlaggebende war, während beim weiteren (1850 und 1650) wohl die Ablösung an dem nicht so günstig geformten Einlaufstück überwog.

Der weitere Kurvenverlauf ist in allen vier Fällen ähnlich, wenn auch quantitativ starke Abweichungen auftreten. Es ist natürlich nicht sicher, wieviel hiervon auf Schwankungen in den Zuströmungsverhältnissen zurückzuführen ist, doch dürfte der allgemeine Verlauf richtig wiedergegeben sein[1]). Ein wesentlicher Unterschied zwischen engem und weitem Rohr liegt in den Werten für R_{kr} bei großen Anlauflängen. Während beim ersteren hier augenscheinlich wieder der „untere Grenzwert" 1100 bis 1200 gilt, liegen die Werte beim weiten Rohr beträchtlich höher: 1800 bzw. 3300, so daß es zumindest fraglich erscheint, ob hier bei weiterer Verlängerung R_{kr} bis 1200 sinken würde. Da bei dem engen Rohr es viel schwieriger ist, auf größere Strecken schwache Durchbiegungen zu vermeiden, so ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß hierdurch auf der „Strecke" neue Ablösungsmöglichkeiten entstehen, die R_{kr} herunterdrücken. Es ist also noch unsicher, ob bei idealer Streckenführung und kleinen Störungen stets schließlich die untere Grenze für $R_{kr} \cong 1150$ erreicht wird, ob also unter allen Umständen ihre Überschreitung nur als „Anlaufeffekt" zu deuten ist[2]).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß Versuche über die Abhängigkeit der kritischen Zahl der Röhrenströmung von der Anlauflänge bzw. Grenzschichtdicke befriedigenden Anschluß an den Wert der kritischen Zahl ergeben haben, der neuerdings von Burgers und van der Hegge Zijnen für die Strömung längs einer Platte gemessen wurde.

Herrn Professor Prandtl danke ich bestens für freundliche Durchsicht eines Entwurfs zur vorliegenden Arbeit und Bemerkungen, die er mir dazu zukommen ließ.

1) Nicht ganz übersehen darf hier werden, daß die scharfen Maxima, insbesondere für $\frac{u \cdot \delta}{\nu}$ mit den Näherungsannahmen unserer Theorie zusammenhängen können, da sie ungefähr dort liegen, wo in der Theorie an die Anlaufströmung die Poiseuillesche Verteilung ansetzt. Der asymptotische Übergang einer strengen Theorie wird hier etwas abflachend wirken.

2) Über die Bedeutung dieser Frage für die theoretische Seite des Turbulenzproblems vgl. W. Heisenberg, Über Stabilität und Turbulenz von Flüssigkeitsströmen. Ann. d. Phys. (4) **74**, 607, 1924.

Leipzig, Physikal. Inst. der Univ., 11. Dezember 1924.

(Eingegangen 12. Dezember 1924.)

Zur Theorie des periodischen Systems.

Von A. Sommerfeld.

Zweifellos sind die Grundvorstellungen von Bohrs Theorie des periodischen Systems gesund: der schrittweise Ausbau der Schalen, das Anwachsen der Hauptquantenzahl für eindringende Bahnen, die Vorwegnahme von höheren Bahntypen und die nachträgliche Ausfüllung von Lücken in den vorangehenden Schalen. Andererseits ist klar, daß spezialisierte Modell-Vorstellungen über die Bahnen nur im Anschluß an die spektroskopischen Erfahrungen ausgebildet werden können. Einen bedeutsamen Schritt in dieser Richtung sehe ich in dem von E. C. Stoner[1]) vorgeschlagenen Schema. Da in der Neuauflage meines Buches „Atombau und Spektrallinien" die das periodische System betreffenden Teile schon vor mehr als einem Jahre geschrieben wurden, konnte ich auf die Stonersche Arbeit nur im Vorwort kurz hinweisen. Ich benutze daher gern die Gelegenheit dieses Jubiläumsheftes, um diejenigen Punkte zu besprechen, in denen meine Darstellung des periodischen Systems in Kap. III, § 4 und 5 der Neuauflage, bereits überholt scheint.

Das Stonersche Schema ist gegenüber dem Bohrschen besonders deshalb vertrauenerweckend, weil es auf den gesicherten Erfahrungen über Zahl und Anordnung der Röntgenniveaus und auf der Zuordnung von Quantenzahlen zu diesen beruht. Es hat mehr einen arithmetischen als einen geometrisch-mechanischen Charakter, macht keine Voraussetzungen über die Symmetrie der Bahnanordnungen und verwendet nicht nur einen Teil, sondern die Gesamtheit der röntgenspektroskopischen Tatsachen.

1. Parallelismus zwischen optischen- und Röntgen-Termen.

Wie Grotrian[2]) zögernd und Landé[3]) bestimmt ausgesprochen haben, besteht zwischen den Röntgenniveaus und den Dublettermen im sichtbaren Gebiet der in der Tab. I wiedergegebene Parallelismus. Die erste Zeile der Tabelle enthält die Bezeichnung der Röntgenniveaus nach Bohr und Coster, die zweite Zeile diejenige Bezeichnung mit Doppelindizes, die ich in der Neuauflage meines Buches vorgeschlagen habe. Sie ist willkürfrei und gestattet ohne weiteres, alle Kombinationsmöglichkeiten der Niveaus untereinander abzulesen. Der erste Index soll im folgenden nach Landé mit k, der zweite mit j bezeichnet werden; (in meinem Buch habe ich statt dessen mit Bohr die unbestimmteren Zeichen k_1 und k_2 benutzt). Bedeutet S irgendeine der Schalen K, L, M ..., so wird also das allgemeine Symbol eines Röntgenniveaus S_{kj}. Für k und j gelten die von den sichtbaren Spektren her bekannten Auswahlregeln $\Delta k = \pm 1, \Delta j = \pm 1$ oder 0. Die dritte Zeile der Tabelle zeigt, daß Anzahl, Anordnung und Bezifferung der Niveaus durchaus dem Dublettcharakter der Alkalien entsprechen. Die Dubletterme sind dabei, von der bisherigen Übung abweichend, so indiziert, wie es sich für die höheren Multipletterme als nötig erwiesen hat und wie auch in meinem Buche durchweg geschehen ist: Der Index gibt direkt die innere Quantenzahl j an[1]). In der letzten Zeile endlich stehen die „Quantengewichte" des betreffenden Termes. Sie sind (bei der gegenwärtigen Zählung der j, vgl. Anm. 1) gleich $2j$. Aus den Quantengewichten bestimmen sich die Intensitäten der optischen Multiplettlinien nach den von Burger und Dorgelo entwickelten Regeln sowie auch die relativen Intensitäten zusammengehöriger Röntgenlinien[2]). Es ist die grundlegende Hypothese von Stoner, daß dieselben Quantengewichte auch die Elektronenzahlen der betreffenden Röntgenniveaus, bei voller Besetzung derselben, angeben.

Die L-Schale besteht also nach Stoner nicht aus $4+4$ Elektronen wie bei Bohr, sondern aus $2+2+4$ Elektronen. Die „Kubensymmetrie" der Achterschale geht dabei in noch höherem Maße verloren, als bei ihrer Auflösung in zwei tetraedrische Untergruppen. Ebenso wie die L-Schale verhält sich das erste

1) The distribution of electrons among atomic levels. Phil. Mag. **48**, 719, 1924. Zusatz bei der Korrektur: Vgl. auch das soeben erschienene Buch von Main Smith, Chemistry and atomic structure, London 1924 bei Benn. Es ist bemerkenswert, daß rein chemische Gesichtspunkte den Verf. dieses Buches zu derselben Systematik führen, wie die mehr physikalischen Gesichtspunkte bei Stoner.

2) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **8**, Anm. auf S. 117, 1922. Er fügt hinzu: „Der Versuch, diese Zuordnung als die richtige anzusehen, scheitert an der Unmöglichkeit, die relativistischen Dubletts zu erklären."

3) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **16**, 392, 1923, **24**, 88, 1924.

1) In meiner Normierung der j, welche gewichtige formale Vorteile bietet (vgl. mein Buch, 4. Aufl., Kap. 8) sind die j des Dublett-Systems eigentlich halbzahlig; die Indizes werden aber aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig geschrieben, nämlich $= j + 1/2$ gesetzt. Die Quantengewichte, welche in meiner Normierung stets gleich $2j+1$ sind, werden daher im Dublettfalle gleich dem Doppelten der betreffenden Indizes. In der vorliegenden Arbeit werden wir der Kürze halber ebenso wie Stoner, die ganzzahligen Indizes selbst als die j-Werte bezeichnen, die Quantengewichte also gleich $2j$ setzen.

2) Vgl. mein Buch, 4. Aufl., S. 656, ferner E. C. Stoner, l. c. und A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 1925, Paschen-Heft, im Erscheinen.

Tabelle I.

K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_{V}	N_{VI}	N_{VII}
K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}
$1s$	$2s$	$2p_1$	$2p_2$	$3s$	$3p_1$	$3p_2$	$3d_2$	$3d_3$	$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4$
2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8

Stadium des Ausbaues der *M*-, *N*-, *O*-Schale, also das Äußere aller Edelgaskonfigurationen. Die vollständig ausgebaute *M*-Schale besteht nicht aus $6+6+6$, sondern aus $2+2+4+4+6$ Elektronen usw. Während bei Bohr die Periodenzahl $2n^2$ der $n$ten Schale aus n Untergruppen zu je $2n$ Elektronen besteht, wobei der erste Faktor n aus der Anzahl der verschiedenen Bahntypen n_k folgt, entsteht bei Stoner $2n^2$ aus der Summe

$$2\{2+4+6+\cdots 2(n-1)\}+2n.$$

Die Bohrsche Systematik entspricht dem Standpunkt der Wasserstoff-ähnlichen n_k-Bahnen, von dem aus die Anzahl der *L*-, *M*-, *N*-Niveaus bzw. gleich 2, 3, 4 erwartet wurde. Die Stonersche Systematik dagegen trägt der vollen Zahl 3, 5, 7 der *L*-, *M*-, *N*-Niveaus Rechnung; an die Stelle der Bahntypen n_k treten sozusagen die Bahntypen n_{kj} der sichtbaren Dubletterme.

Die wohlbekannte, fundamentale Schwierigkeit des neuen Schemas besteht in der Existenz der relativistischen Röntgendubletts (vgl. z. B. die auf S. 70, l. Sp., Anm. 2 zitierte Äußerung von Grotrian). Nach der Bedeutung der relativistischen Formel müßte nämlich die Rolle der k und j in der Bezifferung des Röntgenniveaus S_{kj} gerade umgekehrt werden. Wie fundamental und allgemein diese Schwierigkeit ist, zeigt sich besonders deutlich darin, daß auch die sichtbaren Dubletts nach Landé und Millikan, wenn auch mit einem geringeren Grade der Annäherung, der relativistischen Formel folgen. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit werden wir hier nichts beitragen. Vielmehr werden wir uns darauf beschränken, aus dem Stonerschen Schema einige Folgerungen über die Systematik des periodischen Systems und der spektroskopischen Terme zu ziehen.

2. Abgeschlossene Schalen oder Untergruppen.

Wir gehen von der Annahme aus, daß mit jeder abgeschlossenen Untergruppe des Atombaues eine symmetrische Konfiguration der Elektronenbahnen erreicht wird, bei der sich die Impulsmomente und magnetischen Momente der Bahnen gegenseitig kompensieren. Dem entspricht zunächst das diamagnetische Verhalten sämtlicher Edelgase, einschließlich des Heliums. Auch das *He*-Modell darf m. M. n. kein resultierenes Impulsmoment besitzen[1]).

Abgeschlossene Schalen im Stonerschen Sinne finden wir aber nicht nur bei den Edelgasen am Ende jeder Periode, sondern nach je zwei Schritten am Anfange jeder Periode, beim Ausbau der Schalen L_{11}, M_{11}, N_{11}, O_{11}, P_{11}, also zunächst bei den Erdalkalien *Be, Mg, Ca Sr, Ba.* Zum zweiten Male, nach Auffüllung der *M*-, *N*-, *O*-Schale, wird die N_{11}-, O_{11}-, P_{11}-Schale abgeschlossen bei den Elementen *Zn, Cd, Hg.* Bei letzteren haben wir eine doppelte magnetische Evidenz für den abgeschlossenen Charakter ihres Aufbaues: aus dem diamagnetischen Verhalten ihres Dampfes und aus dem Atomstrahlversuche von Stern, der bei allen drei Elementen die Ablenkung Null ergab. Ferner haben wir bei diesen Elementen und bei sämtlichen Erdalkalien eine spektroskopische Evidenz für den Abschluß einer Untergruppe: Der Grundterm ist ein Singulett-*S*-Term, besitzt also (in meiner Zählung) die Quantenzahl $j=0$. Fassen wir nämlich j auf als resultierendes Impulsmoment des ganzen Atoms, so heißt $j=0$: Kompensation der Einzelmomente beider Valenzelektronen, wie sie etwa durch die Kramerssche Zeichnung des *Be*-Modell im Bohr-Hefte der „Naturwissenschaften" (zwei gleiche komplanare Bahnen von entgegengesetztem Umlaufssinn) veranschaulicht wird.

Sodann haben wir abgeschlossene Schalen in der vierten Vertikalreihe, nach Ausbau der Gruppen L_{21}, M_{21}, N_{21}. Hiernach werden wir z. B. bei *C* und *Si* spektroskopische Grundbahnen mit $j=0$ erwarten; diese Erwartung scheint sich bei *Si* zu bestätigen, wo nach einer Arbeit von Mc Lennan und Shaver[2]) das bisher aufgefundene tiefste Niveau ein Triplett-p_0-Term ist (in der üblichen Paschenschen Bezeichnung ein p_3-Term). Auch die von Gerlach festgestellte Nichtablenkbarkeit von *Pb* im Atomstrahlversuch, bei welchem Element die P_{21}-Schale abgeschlossen wird, spricht für $j=0$; der von Grotrian[3]) aufgefundene

1) Vgl. die Diskussion in Kap. III, § 7 der 4. Aufl. meines Buches.
2) Trans. Roy Soc. of Canada 18, Mai 1924.
3) Zeitschr. f. Phys. 18, 169, 1923.

Grundterm des *Pb*-Spektrums (von ihm als $2p_4$ bezeichnet) wäre hiernach vermutlich als p_0-Term zu klassifizieren.

Auf die Verhältnisse beim Abschluß der Untergruppen M_{32}, N_{32}, N_{43} kommen wir in Abschnitt 5 zurück.

3. Die auf eine abgeschlossene Schale unmittelbar folgenden Atome.

Wir müssen annehmen, daß die zur gleichen Schale S_{kj} gehörenden Elektronenbahnen unter sich gleichartig und vertauschbar sind, also den gleichen Bahntypus haben. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß die Grundbahnen aller derjenigen Atome, welche durch Anlagerung dieser Bahnen entstehen, in gleicher Weise durch die Quantenzahlen k und j der Schale S_{kj} zu klassifizieren sind. Sahen wir doch bereits bei den Erdalkalien, daß nach Anlagerung von zwei Bahnen in der Schale L_{11}, M_{11}, N_{11}, eine Grundbahn S mit $j=0$ entsteht, wobei offenbar eine Kompensation der Impulsmomente der Einzelbahnen stattfindet.

Wohl aber können wir bei dem jeweils ersten Element einer neuen Schale erwarten, daß die Quantenzahl j der Schale für den Bahntypus n_{kj} der Grundbahn des neuen Elementes maßgebend sein wird. Denn die gerade abgeschlossene Schale hat den Gesamtimpuls $j=0$; die neu hinzukommende Bahn bestimmt also, indem sie ihr Impulsmoment addiert, den Gesamtimpuls des Atomes, d. h. die Quantenzahl j seiner Grundbahn.

Dabei ist folgender Umstand zu beachten: Das Röntgenniveauschema ist ein geradzahliges (Dublettsystem, eigentlich mit halben j-Werten zu schreiben, vgl. Anm. 1 auf S. 70, r. Sp.). Die sichtbaren spektroskopischen Terme dagegen sind abwechselnd geradzahlig und ungeradzahlig (abwechselnd halbe und ganze j-Werte). Die abgeschlossenen Schalen stehen stets an den geraden Stellen des periodischen Systems; die ihnen entsprechenden Atome haben ungeradzahlige Termstruktur (ganze j, nämlich $j=0$). Die ersten darauf folgenden Atome stehen also jedenfalls an ungeraden Stellen und haben daher geradzahlige Termstruktur. Hier ist also eine Identifizierung ihres j mit dem j der bei ihnen anhebenden Schale S_{kj} formal möglich, bei den an gerader Stelle stehenden Elementen wäre eine solche schon aus formalen Gründen (ganze und halbe j-Werte) ausgeschlossen.

Wir prüfen daraufhin die ersten Elemente der Schalen L_{11}, M_{11}, N_{11}, d. h. die Alkalien und Edelmetalle. Ihre Grundbahnen sind bekanntlich Dublett-s-Terme, haben also nicht nur $k=1$, wie Bohr bei der Fundierung seines Systems hervorhebt, sondern auch $j=1$. Indem wir auf den letzteren Punkt das Schwergewicht legen, können wir sagen, daß sich der Dublettcharakter der Alkalien und Edelmetalle allein aus ihrer Stellung im periodischen System ableiten läßt; da nur im Dublettsystem der s-Term mit dem j-Werte 1 (bzw. $^1/_2$) auftritt.

Wir betrachten zweitens die ersten Elemente der Schalen L_{21}, M_{21}, N_{21}, also die Elemente *B*, *Al*, *Ga*, *In*, *Tl*. Ihre Grundbahnen sind nach den vorliegenden Absorptionsmessungen sämtlich Dublett-p_1-Bahnen, haben also $k=2$, $j=1$, wie es durch die Schalenbezeichnung S_{21} angezeigt wird. Ebenso wie *B* verhält sich nach seiner Stellung im periodischen System C^+, dessen Grundterm von A. Fowler bekanntlich ebenfalls als p_1-Term erkannt ist. Dieser Umstand zeigt, daß die p_1-Bahn in der dritten Vertikalreihe nicht eine periphere Zufälligkeit der betreffenden Atome darstellt, sondern daß sie in den Aufbaugesetzen des Systems begründet ist. Auf die besondere spektroskopische Bedeutung des Umstandes, daß wir es hier mit einem p_1-, nicht mit einem p_2-Term zu tun haben (in der gewöhnlichen Paschenschen Bezeichnung mit einem p_2-, nicht mit einem p_1-Term), kommen wir im nächsten Abschnitt zurück.

Die Gruppen L_{22}, M_{22}, N_{22} beginnen mit den Elementen *N*, *P*, *As*, *Sb*, *Bi*, über deren spektroskopische Grundbahnen nichts bekannt ist. Wir erwarten, daß sie sich als p_2-Terme erweisen werden, sei es im Dublett-, sei es in einem höheren geradzahligen System (Quartett, Sextett); vgl. hierzu ebenfalls den folgenden Abschnitt.

Die Schalen M_{32}, N_{32}, O_{32} beginnen, wie wir im letzten Abschnitt näher ausführen werden, mit den Elementen Sc^{++}, Y^{++}, La^{++}, und haben als Grundbahn einen d-Term oder, wie wir unbedenklich präzisieren können, einen d_2-Term, also $k=3$, $j=2$ gemäß unserer Erwartung.

Bei welchen Elementen die Schalen M_{33}, N_{33}, O_{33}, N_{43}, N_{44} anheben, läßt sich, wie wir ebenfalls im letzten Abschnitt besprechen werden, nicht genau feststellen. Diesbezügliche spektroskopische Voraussagen müssen daher unterbleiben.

4. Verkehrte Terme.

Die Analyse der komplizierten Spektren hat mehrfach „verkehrte" Terme zutage gefördert, d. h. solche, deren Zahlwert mit abnehmendem j abnimmt, während er bei „regelrechten" Termen zunimmt. Insbesondere sind

bekanntlich im Eisenspektrum alle Terme verkehrt. Da nun die Grundbahn stets einem maximalen Termwert entsprechen muß, können wir aus unseren Voraussagen über die Grundbahnen gewisser Elemente entscheiden, ob die betreffenden Terme regelrechten oder verkehrten Charakter haben werden.

Zunächst stellen wir fest: Bei den Elementen *B, Al, Ga, In, Tl*, C^+ muß der *p*-Term regelrecht sein, damit sein p_1-Niveau $(j=1)$ Grundbahn und Absorptionsniveau sein kann. Dies entspricht bekanntlich der Erfahrung.

Dagegen muß bei den Elementen *N, P, As, Sb, Bi* der *p*-Term verkehrt sein, sofern hier ein Dubletterm vorliegt; denn sonst könnte $p_2 (j=2)$ nicht die Grundbahn dieser Elemente darstellen. Sollte hier aber die Multiplizität höher sein (Quartett-, Sextettsystem), so müßte der Term „partiell verkehrt" sein, so zwar, daß von den verschiedenen *p*-Niveaus dasjenige mit $j=2$ das tiefste wäre. (Ein partiell verkehrter Term ist bei *Fe* festgestellt worden; ähnliches scheint bei *Pb, Ne* usw. häufiger vorzukommen.)

Man könnte auch daran denken, das Auftreten eines verkehrten Triplett-*p*-Terms[1]) als Grundbahn bei *O* und *S* mit der Indizierung der L_{22}- und M_{22}-Schale in Zusammenhang zu bringen. Jedoch scheint dies unberechtigt. Allerdings ist nur bei verkehrter Lage des Grundtripletts das tiefste Niveau ein p_2-Term. Aber *O* und *S* sind die zweiten Elemente ihrer Schale; infolgedessen ist hier nicht wie bei den vorangehenden ersten Elementen *N* und *P* die Identifizierung zwischen dem *j* der Schale und dem *j* der Elektronenbahn gerechtfertigt; um so weniger, als die Aussage $j=2$ bei geradzahligen und ungeradzahligen Termen eigentlich etwas Verschiedenes bedeutet (wegen des halbzahligen Charakters der *j* bei jenen). Eher wäre eine Aussage über die *k* bei diesen und den folgenden Elementen zulässig. Denn nach der üblichen Deutung gehört das *k* zur einzelnen Elektronenbahn, das *j* zum ganzen Atom. Wir könnten also, wie es oft geschieht, von allen Bahnen der L_{22}, M_{22}, M_{23}... Schale erwarten, daß sie *p*-Termen, von allen Bahnen der M_{3j}, N_{3j}... Schale, daß sie *d*-Termen entsprechen werden. Aber auch dieser Schluß ist, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, nicht ausnahmslos durchführbar.

5. Umbau bzw. Ausbau der Schalen.

Herr Stoner hat bereits selbst betont, daß nach seinem Schema nicht von einem Umbau der Schalen, sondern vielmehr von einem Weiterbau oder Anbau neuer Schalen zu sprechen ist. Z. B. schließt mit Argon die M_{22}-Schale ab; was zur Vervollständigung der *M*-Schale fehlt, ist die M_{32}- und M_{33}-Schale mit $4+6$ Elektronen. Also kein Umbau der $4+4$ Elektronen auf $6+6+6$ Elektronen wie bei Bohr, sondern ein Ausbau der $2+2+4$ Elektronen der Argon-Schale zu $2+2+4+4+6$ Elektronen der vollen *M*-Schale.

1) Entdeckt von Hopfield, nach Laporte gedeutet in meinem Buch, 4. Aufl., S. 598.

Tabelle II.

	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	N...
18 *A*	2	2	4			
19 Sc^{++}	2	2	4	1		
20 Sc^{+}	2	2	4	2		
21 *Sc*	2	2	4	3		
22 *Ti*	2	2	4	2		2

Lehrreich ist dabei der in Tabelle II dargestellte Sachverhalt. Indem wir die Angaben über die *K*- und *L*-Schale unterdrücken, stellen wir in der ersten Zeile die Besetzung der *M*-Schale bei *A* dar. In der zweiten und dritten Zeile wählen wir als Repräsentanten der Atomnummern 19 und 20 an Stelle von *K* und *Ca* die Atome Sc^{++} und Sc^{+}. Während nämlich bei *K* und *Ca* ein gewissermaßen inkonsequentes Vorausgreifen in die N_{11}-Schale mit 1 bzw. 2 Elektronen stattfindet, wie man aus der Bohrschen Systematik weiß, wird innerhalb des *Sc*-Atoms die *M*-Schale folgerichtig weitergebaut. Daß Sc^{++} als Grundbahn einen *d*-Term hat, folgt nach Bohr aus dem Vergleich der Termgrößen von *K* und Ca^{++} und ihrer Extrapolation auf Sc^{++} (am deutlichsten graphisch nach Wentzel vgl. Fig. 112, S. 559 der 4. Aufl. meines Buches). Wenn wie anzunehmen dieser *d*-Term regelrecht ist, wird daher die Grundbahn von Sc^{++}; eine d_2-Bahn, gehört also genau zur M_{32}-Schale. Auch Sc^{+} hat zur Grundbahn einen *d*-Term, den wir ebenfalls der M_{32}-Schale zuordnen werden. Der Grundterm des neutralen *Sc* wurde von Catalan als Dublett-*p*-Term beschrieben; Gieseler und Grotrian[1]) zeigten aber, daß er als (regelrechter) *d*-Term zu deuten ist; die Grundbahn ist also auch hier eine d_2-Bahn.

Unsere Tabelle wäre vollauf befriedigend, wenn wir mit *Ti* die M_{32}-Schale abschließen und das 22. Elektron ebenfalls in diese Schale setzen dürften. Das ist aber keineswegs der Fall. Vielmehr ist der Grundterm von *Ti*, sowie

1) Zeitschr. f. Phys. 25, 342, 1924.

auch derjenige von Ti^+ ein f-Term[1]. Wir mußten daher in Tab. II die beiden äußersten Elektronen von Ti, statt in die M_{32}-Schale, an eine (unbestimmt gelassene) Stelle der N-Schale setzen und müssen annehmen, daß hier abermals eine gewisse Inkonsequenz im sukzessiven Schalenbau stattfindet. Im weiteren Verlauf der Eisengruppe wiederholen sich solche Vorkommnisse (es wechseln f-, s- und d-Bahnen scheinbar regellos miteinander ab, vgl. die zitierte Arbeit von Meggers, Kieß und Walters) so daß wir über den Abschluß der M_{32}-Schale und den Beginn der M_{33}-Schale vorläufig kein klares Bild haben. Das Auftreten von f-Termen (in den Grundbahnen von Ti, Ti^+, V, V^+) zeigt dabei, wie wir im vorigen Abschnitt sagten, daß in diesen komplizierteren Teilen des periodischen Systems auch die Quantenzahl k des Grundterms nicht eindeutig und ausnahmslos durch die Indizierung der Schale S_{kj} bestimmt ist (von der Quantenzahl j des Grundterms haben wir dies überhaupt nur bei dem ersten Elemente jeder Schale erwartet, vgl. Abschnitt 3).

Die Verhältnisse der Tab. II kehren genau wieder bei Y und La, indem nämlich mit Y^{++} und La^{++} die N_{32}- und O_{32}-Schale beginnt. Dieser Umstand veranlaßte uns in Abschnitt 3 die Elemente Sc^{++}, Y^{++} und La^{++} als Repräsentanten und erste Glieder der Schalen M_{32}, N_{32}, O_{32} anzuführen.

Ein besonderes Interesse beansprucht die Gruppe der 14 seltenen Erden. Wie Stoner hervorhebt, werden in dieser die $6+8$ Stellen der Schalen N_{43} und N_{44} ausgefüllt; und zwar scheint hier die Sonderung in Cererden und Yttererden und das paramagnetische Verhalten ihrer Ionen darauf hinzuweisen[2], daß der Ausbau der Gruppe N_{43} nahezu abgeschlossen ist, bevor der Ausbau der Gruppe N_{44} beginnt. Daß andererseits in der Eisengruppe der Ionen-Paramagnetismus sich nicht in zwei Erhebungen sondert, entsprechend den beiden Schalen M_{32} und M_{33}, sondern einen einheitlichen Auf- und Abstieg zeigt, scheint zu zeigen, daß hier mit dem Aufbau der M_{33}-Schale begonnen wird, bevor die M_{32}-Schale abgeschlossen oder nahezu abgeschlossen ist.

Schlußbemerkungen und Zusammenfassung.

Die in der Einleitung betonte Schwierigkeit bei der Deutung der relativistischen Dubletts im Röntgen- und sichtbaren Gebiet beeinträchtigt natürlich auch das Verständnis des periodischen Systems und der im vorstehenden besprochenen Gesetzmäßigkeiten. Wollte man, wie es die relativistischen Dubletts verlangen, die Bedeutung der k und j vertauschen, so würde der Zusammenhang der j mit den magnetischen Momenten und die Zuordnung von $j=0$ zu den abgeschlossenen Schalen unverständlich werden. Man ist versucht, von da aus die Realität der Atommodelle und der sie aufbauenden Elektronenbahnen bis zu einem gewissen Grade in Zweifel zu ziehen, vgl. hierzu z. B. meinen Innsbrucker Vortrag. Jedenfalls müssen wir uns fürs erste, unter Ausschaltung näherer Modellvorstellungen, auf einen empirischen Standpunkt stellen: Durch die Systematik der Röntgenspektren kennen wir zwei Quantenzahlen k und j, die den Aufbau der sukzessiven Atomschalen bestimmen. Diese Quantenzahlen spiegeln sich in den Grundbahnen der sichtbaren Spektren wieder, nach folgenden im vorstehenden besprochenen Regeln:

1. Die Atome, deren äußere Schale im Stonerschen Sinne abgeschlossen ist, sind durch den Wert $j=0$ und durch diamagnetisches Verhalten ausgezeichnet. Beispiel: Edelgase, S-Term und Diamagnetismus in der zweiten, vermuteter p_0-Term in der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems.

2. Die Atome, welche auf abgeschlossene Schalen unmittelbar folgen, besitzen in ihren Grundbahnen dieselben Quantenzahlen k und j wie die hier beginnenden Atomschalen. Beispiel: s-Term der Alkalien und Edelmetalle, p_1-Term der Erden und des ionisierten C-Atoms, d_2-Term der Elemente Sc^{++}, Y^{++}, La^{++}.

3. „Verkehrte" Terme lassen sich voraussehen, wenn die Grundbahn ein p_2-Term sein würde, z. B. bei N, P, ...

4. Bei der Ausfüllung tieferer Schalen handelt es sich nicht um einen Umbau schon begonnener, sondern um einen Einbau neuer Schalen. Beispiel: Der Anfang der Eisengruppe bei Sc. Im weiteren Ausbau der Eisengruppe treten Unregelmäßigkeiten auf. Der Paramagnetismus der Ionen der seltenen Erden entspricht dem Einbau zweier N-Schalen (N_{43} und N_{44}).

Man darf hoffen, daß die weitere Prüfung dieser Regeln auch auf die modellmäßige Bedeutung der Quantenzahlen k und j neues Licht werfen möge.

(Eingegangen 22. Dezember 1924.)

1) Diese und die folgenden Angaben entnehmen wir der inhaltreichen Untersuchung von Meggers, Kieß und Walters in Journ. Optical Soc. of America **9**, 355, 1924.

2) Vgl. meine S. 70, r. Sp., Anm. 2, zitierte Annalenarbeit.

Ein Vorlesungsversuch über Resonanz.

Von R. Wachsmuth und W. Schütz.

Die Erscheinung der Resonanz bildet die Erklärung unzähliger Versuche auf den verschiedensten Gebieten der Physik. Die Vorträge der Gegenwart über elektrische Schwingungen und ihre Bedeutung für den Rundfunk gehen zumeist von einem Resonanzversuch aus, dem bekannten Versuch des Mitklingens einer zweiten Stimmgabel bei Anregung einer gleichgestimmten ersten. Es scheint nicht allgemein bekannt, daß ein entsprechender Versuch sich bereits in den Tagebüchern Leonardo da Vinci's findet, wo er angibt, wie die Saite einer Laute durch eine gleichgestimmte Saite einer anderen Laute in Mitschwingen versetzt wird „und dies wirst du sehen durch Auflegen eines Strohhalmes auf die Saite, so der gespielten gleich ist.“ Helmholtz hat in seiner Analyse der Klänge durch Mittönen in den „Tonempfindungen“ eine Reihe von Versuchen zur Wahrnehmung und zur Demonstration angegeben. Doch liefert uns die moderne Technik durch ihre Verstärker-Kästen ein weit besseres Hilfsmittel, das den bei großem Hörerkreis immerhin mühsamen Versuch des Mithörens entbehrlich macht.

Direkt neben einer Zinke der empfangenden Stimmgabel wird ein von seiner Schallplatte befreiter Kopfhörer befestigt. Sobald die Stimmgabel anfängt zu schwingen, vibriert ihre Zinke gegen den Magneten des Hörers und erzeugt dadurch in seiner Spule einen schwachen Wechselstrom. Dieser Strom bedarf nur noch der Verstärkung, um wahrnehmbar zu werden. Schickt man ihn also in einen Verstärker und schließt den heraustretenden verstärkten Strom durch einen Detektor und ein Galvanometer, so kann man verhältnismäßig starke Gleichströme erzielen und zur Messung bringen.

Wir haben für die Versuche einen Dreifachverstärker mit Ausgangstransformator verwendet. Ohne diesen würde der Anodenstrom durch das Galvanometer gehen und man müßte den Ruhestrom durch geeignete Schaltung kompensieren. Die Empfindlichkeit unseres Galvanometers betrug pro Skalenteil bei 3×10^{-5} Volt 3×10^{-9} Ampere.

Als Empfänger benutzten wir eine Stimmgabel $b' = 461$ Schwingungen auf Resonanzkasten. Als Tonsender kann man eine gleiche Gabel verwenden, muß dann aber mit einem Laufgewicht erst den Sender, dann den Empfänger verstimmen, ist also wegen der Veränderung der Masse nicht mehr sicher, dauernd unter gleichen Bedingungen zu arbeiten. So haben wir trotz gleicher Tonhöhe durch verschiedene Verteilung der Zusatzmasse an den Sender einen Unterschied in der Resonanzwirkung beobachtet. Dabei wurde die Erregungsamplitude durch einen zweiten Telephonmagneten in der Nähe der Gabel kontrolliert.

Sehr gut eignet sich dagegen als Tonsender eine Lippenpfeife mit verschiebbarem Stempel. Wir haben sie mit komprimierter Luft aus einem Stahlzylinder angeblasen. Ein seitlich angebrachtes Wassermanometer sicherte die Stetigkeit des Blasedrucks (z. B. 10 cm Wasser). Die Pfeife hat gegenüber der Stimmgabel den Vorteil, kontinuierlich verstimmbar zu sein, während man zur Tonänderung bei einer Stimmgabel (elektromagnetisch erregt) jeweils den Erregungsstrom unterbrechen muß.

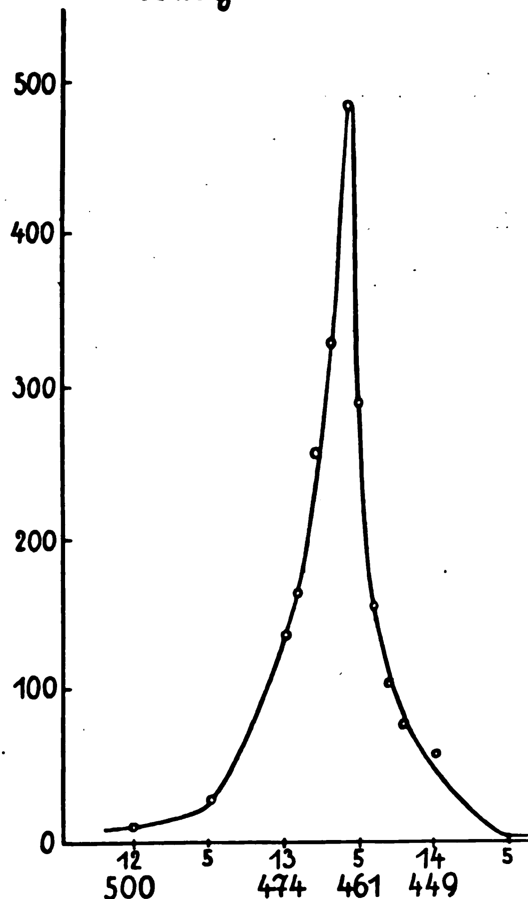


Fig. 1.

Nachfolgende Tabellen und Figuren geben Beispiele, wie scharf die Resonanz bei genügendem räumlichen Abstand zwischen Sender und Empfänger sich ausprägt und wie man durch Annäherung der Pfeife an den Resonanzkasten der Gabel die zwei Maxima erhält. Als Ordinaten sind die Galvanometerausschläge, als

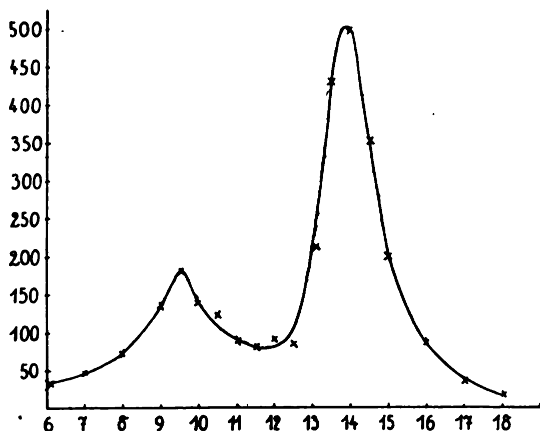


Fig. 2.

Abszissen die Schwingungszahlen aufgetragen. Die Zahlen der Tabelle sind in willkürlicher, den Schwingungszahlen proportionaler Zentimeterteilung angegeben.

Tabelle I: Lose Koppelung.

cm	Schw.-Zahlen	Galv. Ausschl.	cm	Schw.-Zahlen	Galv. Ausschl.
10,0		13	13,4		490
10,5		13	13,5	461	280
11,0		3	13,6		153
11,5		8	13,7		104
12,0	500	8	13,8		79
12,5		24	13,9		73
13,0	474	137	14,0	449	58
13,1		165	14,5		4
13,2		258	15,0	423	15
13,3		330			

Tabelle II: Enge Koppelung.

cm	Schw.-Zahlen	Galv. Ausschl.	cm	Schw.-Zahlen	Galv. Ausschl.
2		15	11,5		80
3		15	12,0	500	90
4		20	12,5		85
5		30	13,0	474	210
6		32	13,5	461	430
7		45	14,0	449	500
8		70	14,5		350
9,0		130	15		200
9,5	558	180	16		85
10,0		140	17		35
10,5		120	18		20
11,0		90	19		0

Frankfurt a. M., Physikal. Institut.

(Eingegangen 16. Dezember 1924.)

Zur Theorie des Strömungsäthers.

Von Otto Wiener.

In Innsbruck[1]) berichtete ich darüber, daß der von mir eingeführte kräftefreie Strömungsäther die Eigenschaften einer Flüssigkeit mit denen eines festen elastischen Körpers verbindet und somit den Forderungen entspricht, die Fresnel an die Eigenschaften des Äthers stellen mußte, als er die Annahme der Seitlichkeit der Lichtschwingungen zur Erklärung der Malusschen Polarisationserscheinungen in die Physik einführte. Da sich beim Innsbrucker Vortrag größere Ausführlichkeit verbot und meine Theorie sich seit der ersten Veröffentlichung[2]) als verbesserungsbedürftig erwiesen hat[3]), so dürfte es für denjenigen, der sich damit vertraut machen will, vielleicht erwünscht sein, die wichtigsten Punkte, die die Grundlagen der ganzen Theorie bilden, zusammengestellt zu erhalten. Darüber hinaus soll die vorliegende Abhandlung ein weiteres Beispiel einer Anwendung des Grundgesetzes bringen.

1. Die mathematische Fassung des Grundgesetzes.

Das Grundgesetz bestimmt die Beschleunigung eines Ätherpunktes, wenn seine Eigengeschwindigkeit und die seiner Umgebung bekannt ist. Es besagt, daß die Richtung der Beschleunigung in der Schmiegungsebene der Stromlinie senkrecht zur Geschwindigkeit liegt und ihre Größe dadurch bestimmt wird, daß die Unzusammendrückbarkeit des Äthers erhalten, d. h. daß die Divergenz der Geschwindigkeit Null bleibt.

Der mathematische Ausdruck für die Beschleunigung ist dann, in Vektorform geschrieben:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = F\,\frac{\mathfrak{u} \times (\mathfrak{U} \times \mathfrak{u})}{\mathfrak{u}^2} = F\,\mathfrak{G}, \qquad (1)$$

worin F eine noch zu bestimmende skalare Funktion und $\mathfrak{u}$ die Geschwindigkeit des Ätherpunktes bedeutet. Ferner ist

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{u} \triangle \mathfrak{u}, \qquad (2)$$

die „Strömungsbeschleunigung", die die „Ortsbeschleunigung" $\partial\mathfrak{u}/\partial t$ zur „persönlichen Beschleunigung" $d\mathfrak{u}/dt$ ergänzt gemäß dem Eulerschen Satze:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \frac{\partial\mathfrak{u}}{\partial t} + \mathfrak{U}. \qquad (3)$$

Das doppelte Vektorprodukt $\mathfrak{u} \times (\mathfrak{U} \times \mathfrak{u})$ besitzt dann eine Richtung, die, auf $\mathfrak{u}$ senkrecht

1) Phys. Zeitschr. 25, 552, 1924.
2) Abh. d. Sächs. Akad. 38, 1921, vorgetragen 1. 7. 1920.
3) Ber. d. Sächs. Akad. 75, 132, 1923; 76, 170, 1924.

stehend, in der durch die Richtungen von $\mathfrak{u}$ und $\mathfrak{U}$ gehenden Ebene liegt. Nun ist aber die Strömungsbeschleunigung $\mathfrak{U}$ diejenige Beschleunigung, die der Punkt annehmen würde, wenn $\partial \mathfrak{u}/\partial t$ gleich Null wäre, also ihn stationär auf der gegebenen Stromlinie weiterführen würde. Somit liegt $\mathfrak{U}$ in der Schmiegungsebene der Stromlinie und somit auch die Richtung von $\mathfrak{u} \times (\mathfrak{U} \times \mathfrak{u})$, und damit auch von $d\mathfrak{u}/dt$. Diese Beschleunigung hat also die vom Grundgesetz verlangte Richtung[1]).

Die Größe $\mathfrak{u}^2$ im Nenner von (1) ist lediglich zu dem Zweck eingeführt, daß F dimensionslos wird.

F selbst ist dann so zu bestimmen, daß wird:

$$\operatorname{div} \frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} = 0, \tag{4}$$

oder mit Rücksicht auf (3), daß wird:

$$\operatorname{div} \frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \operatorname{div} \mathfrak{U} = D. \tag{5}$$

Aus (1) folgt dann:

$$D = F \operatorname{div} \mathfrak{G} + \mathfrak{G} \cdot \nabla F. \tag{6}$$

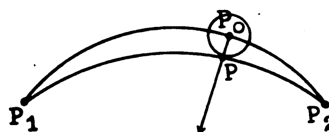
Aus dieser Differenzialgleichung, in der alle Größen außer F bekannt sind, ist also F zu bestimmen.

Die ursprüngliche mathematische Fassung des Grundgesetzes war bedeutend verwickelter[2]). Es sollte die Forderung — Forderung I, die der Hertzschen Forderung der geradesten Bahn entspricht — zum Ausdruck bringen, daß der Unterschied des Absolutwertes der Geschwindigkeit eines Punktes in zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten sowohl in den Größen erster, als auch in denen zweiter Ordnung ein Minimum sein soll. Aus der ersten Forderung — betreffend die Größen erster Ordnung — folgte dann, daß die Beschleunigung senkrecht zur Geschwindigkeit stehen muß und die zweite Forderung — betreffend die Größen zweiter Ordnung — mußte dann erfüllt werden unter Einhaltung dieser Bedingung und unter Einhaltung der Bedingung (4).

Der Ansatz in meiner ersten Abhandlung, der die Forderung I auf Grund eines Variationsverfahrens mathematisch fassen sollte, hat sich aber als nicht stichhaltig erwiesen[3]). Auch ein zweiter Versuch[4]), eine Ableitung aus der Forderung I zu gewinnen, wenngleich er mathematisch auf die obige Gleichung (1) führte, erwies sich als verfehlt, so daß ich jetzt überhaupt bezweifle, daß man aus der Forderung I die Beschleunigung ableiten kann.

Dagegen kommt man einwandfrei zu der eingangs gekennzeichneten mathematischen Fassung des Grundgesetzes und zu Formel (1), wenn man die folgende Forderung stellt[1]) — Forderung II —:

Die Beschleunigung eines Punktes P_0 soll eine solche Richtung P_0P erhalten, daß bei fest vorgeschriebener absoluter Größe der unendlich kleinen Entfernung P_0P der unendlich kleine Bogen der Strömungslinie $P_1P_0P_2$, worauf P_0 liegt, bei festgehaltenen Endpunkten P_1P_2, möglichst verkürzt wird (vgl. Figur). Die absolute



Größe der Beschleunigung ist dann so zu bestimmen, daß die Unzusammendrückbarkeit des Äthers erhalten bleibt.

Man erkennt, daß diese Fassung zwar noch Ähnlichkeit hat mit dem Hertzschen Gesetz der geradesten Bahn, aber doch nicht mehr genau auf dasselbe hinauskommt.

Die von mir bisher behandelten Beispiele, einschließlich des hier neu hinzukommenden, beziehen sich nur auf den zweidimensionalen Fall. Dabei fallen alle Schwierigkeiten weg. Aus Forderung I wie II würde nur folgen, daß die Richtung der Beschleunigung auf der Geschwindigkeit senkrecht steht bei erhaltener Unzusammendrückbarkeit des Äthers. Der allgemeine Ansatz (1) hat sich erst bei dreidimensionalen Beispielen zu bewähren.

2. Die Behandlung der Differenzialgleichung.

Die Differenzialgleichung (6) ist am leichtesten zu lösen durch eine Reihenentwicklung.

Führt man die Abkürzungen ein:

$$B = \frac{D}{\operatorname{div} \mathfrak{G}}, \quad \mathfrak{C} = -\frac{\mathfrak{G}}{\operatorname{div} \mathfrak{G}}, \tag{7}$$

wobei B und $\mathfrak{C}$ bekannte Funktionen der Geschwindigkeiten und ihrer Abgeleiteten nach den Koordinaten darstellen, so geht (6) über in:

$$F = B + \mathfrak{C} \cdot \nabla F. \tag{8}$$

Setzt man in ∇F den Wert von F aus (8)

1) Einen analytischen Beweis für diese Behauptung findet man in der oben erwähnten Abhandlung: Sächs. Ber. **75**, 137.
2) Sächs. Abh. **38**, 19, 1921.
3) Der übrige Inhalt dieser ersten Arbeit, insbesondere die darin enthaltene Gravitationstheorie, wird davon nicht berührt, da die mathematische Form des vollen Grundgesetzes darin noch nicht zur Anwendung kam.
4) Sächs. Ber. **75**, 132.

1) Sächs. Ber. **76**, 173.

selbst ein und wiederholt dieses Verfahren, so erhält man die unendliche Reihe:

$$F = B + \mathfrak{C}\cdot\nabla B + \mathfrak{C}\cdot\nabla(\mathfrak{C}\cdot\nabla B) + \mathfrak{C}\cdot\nabla(\mathfrak{C}\cdot\nabla(\mathfrak{C}\cdot\nabla B)) + \ldots . \quad (9)$$

Daß die Reihe, ihre Konvergenz vorausgesetzt, die Gleichung (8) befriedigt, erkennt man, indem man aus (9) der Reihe nach ∇F, $\mathfrak{C}\cdot\nabla F$ und zuletzt $(B + \mathfrak{C}\cdot\nabla F)$ ableitet; dadurch wird sie in sich selbst übergeführt, d. h. (8) erfüllt.

Das Integrationsverfahren[1]) zur Lösung der Differenzialgleichung (8) werde, entsprechend den folgenden Beispielen, an dem zweidimensionalen Fall erläutert. Die Lösung des dreidimensionalen ergibt sich aus der sinngemäßen Erweiterung des Verfahrens.

Bezeichnet man die beiden Koordinaten mit x_1 und x_2, so lautet die Gleichung (8), ausführlich geschrieben:

$$C_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + C_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} = F - B. \quad (10)$$

Diese partielle Differenzialgleichung läßt sich auf die zwei totalen zurückführen:

$$\frac{dx_1}{C_1} = \frac{dx_2}{C_2} = \frac{dF}{F - B}, \quad (11)$$

oder ausdrücklich geschrieben:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{C_2}{C_1} \quad (12)$$

$$\frac{dF}{dx_1} = \frac{F - B}{C_1}. \quad (13)$$

Die Integration der Gleichungen ergebe:

$$f(x_1, x_2) = g \text{ für } (12) \quad (14)$$

und

$$f(x_1, F) = h \text{ für } (13), \quad (15)$$

worin g und h die Integrationskonstanten bedeuten.

Dann lautet die allgemeine Lösung der partiellen Differenzialgleichung:

$$h = \Phi(g), \quad (16)$$

worin Φ eine beliebige Funktion von g bedeutet.

Es entsteht dadurch der Anschein, daß die Differenzialgleichung (8), bzw. (10) nicht genügt, um F eindeutig zu bestimmen. Nun fordert aber die physikalische Lösung von (10) mehr als die mathematische. Sie fordert nämlich, daß jedes einzelne Summandenglied der Gleichung dieselbe Dimension in Länge und Zeit haben muß, wie jedes andere, z. B. F dieselbe wie B. Damit wird die Willkür der Funktion Φ in (16) derart eingeschränkt, daß nur noch eine Zahlenkonstante zu bestimmen übrig bleibt, die sich z. B. bei dem in Nr. 6 hier behandelten Fall daraus ergibt, daß F für keinen Punkt des Geschwindigkeitsfeldes, für den (8) gilt, unendlich werden darf. Unter Umständen wird man darauf zurückgreifen müssen, diejenige Konstante zu wählen, die die geringste Beschleunigung ergibt.

1) Vgl. z. B. Serret-Bohlmann-Zermelo: Lehrb. d. Diff.- u. Integr.-Rechng. 2. Aufl. 3. Bd. Nr. 821. S. 299.

3. Wann wird das Geschwindigkeitsfeld stationär?

Im Innsbrucker Vortrag wurde mitgeteilt[1]), daß das dann der Fall ist, wenn die Strömungsbeschleunigung $\mathfrak{U}$ auf der Geschwindigkeit $\mathfrak{u}$ senkrecht steht im ganzen Bereiche des Feldes, der stationär sein soll. Der Beweis dafür soll hier nachgeholt werden[2]).

Zunächst läßt sich zeigen, daß wenn das Feld in einem gewissen Bereich stationär ist, daß dann in diesem Bereich überall $\mathfrak{U}$ auf $\mathfrak{u}$ senkrecht stehen muß.

Aus der Bedingung des stationären Zustandes:

$$\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} = 0$$

folgt nach (3)

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \mathfrak{U}.$$

Da nun nach (1) $d\mathfrak{u}/dt$ auf $\mathfrak{u}$ senkrecht steht, muß also im ganzen Bereich des stationären Feldes auch $\mathfrak{U}$ auf $\mathfrak{u}$ senkrecht stehen.

Nun soll auch der umgekehrte Satz bewiesen werden:

Wenn in einem endlichen Bereich die Geschwindigkeit $\mathfrak{u}$ auf der Strömungsbeschleunigung $\mathfrak{U}$ senkrecht steht, ist in diesem Bereich die Strömung eine stationäre.

Zum Beweis dieses Satzes stütze man sich auf die in (1) und (9) gegebene Bestimmung von $d\mathfrak{u}/dt$. In (9) kommen die Größen der Formel (7) vor. Es ist also zunächst zu berechnen:

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{U} - \mathfrak{u}\,\frac{\mathfrak{u}\cdot\mathfrak{U}}{\mathfrak{u}^2} \quad (17)$$

und

$$\operatorname{div}\mathfrak{G} = D - \mathfrak{u}\cdot\nabla\,\frac{\mathfrak{u}\cdot\mathfrak{U}}{\mathfrak{u}^2}. \quad (18)$$

Die letztere Formel erhält man unter Berücksichtigung von (5) und des Umstandes, daß $\operatorname{div}\mathfrak{u} = 0$ ist.

Da nun $\mathfrak{u}\cdot\mathfrak{U}$ nicht nur im betrachteten Punkte selbst Null ist, sondern auch in seiner Umgebung, so wird nicht nur

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{U}, \quad (19)$$

1) Physik. Zeitschr. 25, 553, 1924.
2) Vgl. auch Sächs. Ber. 75, 138.

sondern auch:

$$\operatorname{div} \mathfrak{G} = D, \qquad (20)$$

da ja auch die in $\nabla \frac{\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{U}}{\mathfrak{u}^2}$ vorkommenden Abgeleiteten von $\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{U}$ Null sein müssen.

Nach (7) wird daher:

$$B = 1 \qquad (21)$$

und

$$\mathfrak{C} = -\frac{\mathfrak{U}}{D}. \qquad (22)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (9) ein, so wird:

$$F = 1, \qquad (23)$$

da die Gleichungen (21) und (22) im ganzen betrachteten Strömmungsbereich gelten sollen, und somit:

$$\nabla B = 0$$

wird, ebenso wie die höheren Abgeleiteten von B. Es werden daher alle Glieder der Reihe (9), abgesehen vom ersten Gliede, Null.

Aus (19), (23) und (1) folgt dann:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \mathfrak{U},$$

also auch aus (3):

$$\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} = 0,$$

d. h. die Strömung ist eine stationäre in dem Bereiche des Feldes, worin $\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{U} = 0$ wird.

Der vorstehende Beweis versagt nur für den Fall, daß

$$D = 0$$

wird. Denn dann wird mit $B = 1$ das zweite Glied der Reihe (7):

$$\frac{\mathfrak{U}}{D} \cdot \nabla B$$

unbestimmt, und ebenso die folgenden Glieder der Reihe.

In diesem Falle kann man von dem Ansatz:

$$\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} = P\mathfrak{B}$$

oder (24)

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \mathfrak{U} + P\mathfrak{B}$$

ausgehen, der die Forderung $\operatorname{div} \partial \mathfrak{u}/\partial t = 0$ unbedingt erfüllt, und worin $P\mathfrak{B}$ so zu bestimmen ist, daß $d\mathfrak{u}/dt$ parallel mit dem Vektor $\mathfrak{G}$ des Ansatzes (1) wird.

Der Ansatz (24) läßt sich damit begründen, daß $d\mathfrak{u}/dt$ den Grundvoraussetzungen der Theorie[1]) entsprechend, keine willkürliche Konstante enthalten darf.

1) Vgl. dazu Sächs. Abh. **38**, 10.

Es läßt sich dann wieder für $\mathfrak{B}$ eine Reihe entwickeln, worin D nicht mehr als Faktor in die Nenner der Glieder eingeht, und die verschwindet, wenn $\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{U}$ im ganzen betrachteten Bereich verschwindet. Es wird dann $\partial \mathfrak{u}/\partial t = 0$.

Auf die Mitteilung dieser Reihe kann hier verzichtet werden. Wenn nämlich das Feld, worin überall $\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{U}$ verschwindet, für jeden beliebig kleinen positiven und negativen Wert von D stationär wird, so muß es aus dem allgemeinen Grund der Stetigkeit physikalischen Geschehens auch für $D = 0$ stationär werden.

4. Die Vereinfachungen im zweidimensionalen Fall.

Es steht auch hier nichts im Wege von dem Ansatz (1) auszugehen, doch wird die Rechnung dadurch meist unnötig umständlich. Man setzt dann einfacher:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = F\mathfrak{H}, \qquad (25)$$

worin $\mathfrak{H}$ eine beliebige Vektorfunktion bedeutet, die die Bedingung erfüllt:

$$\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{H} = 0, \qquad (26)$$

z. B.

$$\mathfrak{H} = -u_2 \mathfrak{e}_1 + u_1 \mathfrak{e}_2, \qquad (27)$$

worin u_1, u_2 die Komponenten von $\mathfrak{u}$ in der 1- und 2-Richtung bedeuten, und $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$ die Einheitsvektoren in diesen Richtungen.

An Stelle von $\mathfrak{G}$ in der Differenzialgleichung tritt dann $\mathfrak{H}$ und es muß sein:

$$D = F \operatorname{div} \mathfrak{H} + \mathfrak{H} \cdot \nabla F. \qquad (28)$$

5. Das Beispiel der Schwingungen elastischer Art.

Hier war das Feld gegeben durch[1]):

$$\begin{aligned} u_1 &= -\omega \{(1 - \varkappa) x_2 + \lambda x_1\} \\ u_2 &= \omega \{(1 + \varkappa) x_1 + \lambda x_2\}, \end{aligned} \qquad (29)$$

worin $\varkappa$ und λ unendlich kleine Konstanten, ω die konstante Winkelgeschwindigkeit bedeutet, die übrig bliebe, wenn $\varkappa$ und λ Null wären.

Die Bedingung (26) wird dann entsprechend Gleichung (27) erfüllt durch:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = -\omega^2 \{&\mathfrak{e}_1 [(1 + \varkappa) x_1 + \lambda x_2] \\ &+ \mathfrak{e}_2 [(1 - \varkappa) x_2 + \lambda x_1]\}. \end{aligned} \qquad (30)$$

Nur ist statt ω der Faktor ω^2 eingesetzt, damit $\mathfrak{H}$ die Dimension einer Beschleunigung erhält, so daß F dimensionslos wird.

Es ist zunächst zu berechnen:

$$D = \operatorname{div} \mathfrak{U} = \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right). \quad (31)$$

Es ergibt sich dann bei Außerachtlassung

1) Dieser Band S. 553.

der Glieder, die von höherer als erster Ordnung unendlich klein sind:

$$D = -2\omega^2. \tag{32}$$

Ebenso findet man aus (30):

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = -2\omega^2.$$

damit geht (28) über in:

$$F = 1 + \frac{\mathfrak{H} \cdot \nabla F}{2\omega^2}. \tag{33}$$

Leitet man aus der Differenzialgleichung eine Reihe ab, wie (9) aus (8), so wird:

$$B = 1 \qquad \nabla B = 0,$$

daher

$$F = 1.$$

Es ist daher:

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \mathfrak{H}, \tag{34}$$

d. h. gleich dem in (30) angegebenen Werte von $\mathfrak{H}$.

Damit ist die in dem Innsbrucker Vortrag angegebene Lösung abgeleitet.

Will man die Differenzialgleichung (33) unmittelbar integrieren, so hat man zu bedenken, daß der Ansatz (30) dem stationären Zustand unendlich benachbart ist[1]), und sich daher die Lösung von $d\mathfrak{u}/dt = \mathfrak{U}$ nur unendlich wenig unterscheiden darf. Nun ist bereits $\mathfrak{H}$ nur unendlich wenig von $\mathfrak{U}$ unterschieden, das gefunden wird zu:

$$\mathfrak{U} = -\omega^2 (\mathfrak{e}_1 x_1 + \mathfrak{e}_2 x_2)^2).$$

Es darf daher auch F nur unendlich wenig von 1 abweichen. Setzt man also:

$$F = 1 + f, \tag{35}$$

worin f eine unendlich kleine Funktion von x_1 und x_2 bedeutet, so geht (33) unter Außerachtlassung der Glieder höherer als erster Ordnung über in:

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} = -2f. \tag{36}$$

Nun ist f aber nach (35) eine dimensionslose Funktion von x_1 und x_2, es kann also nur Funktion des Verhältnisses der beiden Koordinaten sein, also z. B. von $v = x_1/x_2$.

Setzt man also $f = f(v)$ und bezeichnet df/dv mit f', so wird:

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} = f' \left\{ x_1 \frac{1}{x_2} - x_2 \frac{x_1}{x_2^2} \right\} = 0. \tag{37}$$

Somit wird die linke Seite von (36) und also auch $f = 0$. Damit findet man aus (35)

$$F = 1$$

wie vorher.

1) Vgl. diesen Band S. 553.
2) Ebenda S. 554 Gleichung (10).

6. Beispiel eines vom stationären Zustand weit entfernten Strömungsfeldes.

Es ist nicht leicht, ein Strömungsfeld zu finden, das vom stationären Zustand weit entfernt ist und im ganzen Raume nur endliche Geschwindigkeiten liefert und das zugleich eine Berechnung der Beschleunigung zuließe, die durch eine Integration in geschlossener Form gefunden werden könnte. Wenn man dagegen gewisse Unstetigkeitslinien zuläßt, für die also der analytische Ausdruck des Feldes unzulässig ist und die man daher von der Betrachtung ausschließt, so kommt man auf leicht integrierbare Differenzialgleichungen.

Ein solcher besonders einfacher Fall ist der des folgenden Geschwindigkeitsfeldes:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= -\frac{a}{x_2} \\ u_2 &= \frac{a}{x_1} \end{aligned}\right| \mathfrak{u} = \frac{a}{x_1 x_2} (-\mathfrak{e}_1 x_1 + \mathfrak{e}_2 x_2). \tag{38}$$

Die Koordinatenachsen $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ sind also von der Betrachtung auszuschließen.

Die Konstante a hat die Dimension: $[l^2/t]$.

Die Stromlinien bestehen, wie leicht zu ermitteln, aus höheren Hyperbeln, die die beiden Achsen zu Asymptoten haben.

Für $\mathfrak{H}$ werde der Ansatz gewählt:

$$\mathfrak{H} = \frac{a^2}{x_1^2 x_2^2} (\mathfrak{e}_1 x_2 + \mathfrak{e}_2 x_1). \tag{39}$$

Der Vektor in der Klammer ist so gewählt, daß, wie es sein muß:

$$\mathfrak{u} \cdot \mathfrak{H} = 0$$

wird, der Skalar vor der Klammer so, daß $\mathfrak{H}$ die Dimension einer Beschleunigung erhält, so daß F wieder dimensionslos wird.

Zur Berechnung der Differenzialgleichung (28) wird dann zunächst D gebraucht, das nach (31) ausgerechnet, gefunden wird zu:

$$D = -\frac{2a^2}{x_1^2 \cdot x_2^2}. \tag{40}$$

Sodann findet man aus (39):

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = -\frac{2a^2}{x_1^3 x_2^3} (x_1^2 + x_2^2). \tag{41}$$

Unter Benutzung der Ausdrücke in (39), (40) und (42) geht dann (28) über in:

$$x_2 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_1 \frac{\partial F}{\partial x_2} = 2 \frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1 x_2} F - 2. \tag{42}$$

Da auch hier F dimensionslos ist, kann F nur Funktion von $x_1/x_2 = v$ sein. Damit verwandelt sich die partielle Differenzialgleichung (42) in die totale:

$$\frac{dF}{dv} = 2 \frac{1 + v^2}{v(1 - v^2)} F - \frac{2}{1 - v^2}. \tag{43}$$

Zur bequemeren Integration zerlege man in bekannter Weise F in ein Produkt von zwei Funktionen φ und ψ:

$$F = \varphi \cdot \psi. \tag{44}$$

Es wird dann:

$$\varphi \frac{d\psi}{dv} + \psi \frac{d\varphi}{dv} = 2 \frac{1+v^2}{v(1-v^2)} \varphi \cdot \psi - \frac{2}{1-v^2}. \tag{45}$$

Diese Gleichung kann man in zwei zerspalten, indem man die beiden unterstrichenen Glieder einander gleichsetzt und dann ebenso die beiden nicht unterstrichenen.

Es sind dann die beiden Differenzialgleichungen zu lösen:

$$\frac{d\varphi}{dv} = 2\varphi \frac{1+v^2}{v(1-v^2)} \tag{46}$$

und

$$\frac{d\psi}{dv} = -\frac{2}{\varphi(1-v^2)}. \tag{47}$$

Mit φ und ψ findet man F aus (44). Die allgemeine, leicht nachzuprüfende Lösung lautet dann:

$$F = \frac{2v(v^2+1) + kv^2}{(v^2-1)^2}, \tag{48}$$

worin k eine noch zu bestimmende Zahlenkonstante bedeutet.

Nun würde F für $v = 1$, d. h. für $x_1 = x_2$ unendlich werden, wenn dann nicht auch der Zähler Null würde. Setzt man also den Zähler von F für $v = 1$ gleich Null, so ergibt sich:

$$k = -4,$$

daher wird nach Kürzung von Zähler und Nenner mit dem Faktor $(v-1)^2$:

$$F = \frac{2v}{(v+1)^2} = \frac{2x_1 x_2}{(x_1+x_2)^2}. \tag{49}$$

Aus Gleichung (25) findet man dann mit dem Wert von $\mathfrak{H}$ in (39):

$$\frac{d\mathfrak{u}}{dt} = \frac{2a^2}{x_1 x_2 (x_1+x_2)^2} (\mathfrak{e}_1 x_1 + \mathfrak{e}_2 x_1). \tag{50}$$

Daß die Lösung in der Tat den beiden Forderungen $\mathfrak{u} \cdot d\mathfrak{u}/dt = 0$ und $\operatorname{div} \partial\mathfrak{u}/\partial t = 0$ genügt, ist leicht nachzuprüfen.

Auch kommt man zu demselben Ergebnis, wenn man von dem allgemeinen Ansatz (1) ausgeht.

Die Lösung der vorliegenden Differenzialgleichung durch eine unendliche Reihe ist im allgemeinen umständlich. Durch besondere Substitutionen ist aber auch das möglich. Ich habe eine solche gefunden, die denn auch zu demselben Ergebnis wie die Integration geführt hat. Auf ihre Mitteilung kann verzichtet werden, da eine Lösung durch die Reihe bereits im ersten Beispiel mitgeteilt wurde.

Was man aber beim zweiten Beispiel schließlich gefunden hat, ist erst der Bewegungszustand im nächstfolgenden Zeitelement. Und dann macht sich eine neue verwickeltere Integration erforderlich. Das zuerst behandelte Beispiel ist daher dadurch ausgezeichnet, daß man den ganzen Verlauf der Bewegung in geschlossener Form erhält.

Es sollte daher durch das neue Beispiel nur gezeigt werden, wie man allgemein zur Auffindung von $d\mathfrak{u}/dt$ vorzugehen hat, und daß man zu einem eindeutigen Ergebnis gelangt.

Das weitere Vordringen in der Theorie des Strömungsäthers wird daher am leichtesten geschehen können, wenn man von Strömungsfeldern ausgeht, die dem stationären Zustand unendlich benachbart sind, wie das erste Beispiel lehrt, das zur Auffindung der Schwingungen elastischer Art geführt hat.

Leipzig, 12. Dezember 1924.

(Eingegangen 15. Dezember 1924.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über das Grundproblem luftelektrischer Forschung.

(Bericht, erstattet anläßlich der Tagung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck am 26. September 1924.)

Von Hans Benndorf.

I. Einleitung.

Nachdem Lord Kelvin durch die Konstruktion des Quadrantenelektrometers und durch die Erfindung der Tropfelektrode die Vorbedingungen zur quantitativen Erforschung des Erdfeldes geschaffen hatte, begann eine neue Ära der Entwicklung der Lehre von der Luftelektrizität. Sie wurde eingeleitet durch die grundlegenden und Richtung gebenden Arbeiten Franz Exners. Hier an diesem Orte wird man es mir als einem der ältesten Schüler Exners, der die rasche Entwicklung der luftelektrischen Forschung von ihren ersten Anfängen an selbst miterlebt hat, nicht verübeln, wenn ich mit freudiger Genugtuung hervorhebe, daß, was in den 30 Jahren etwa bis zu Beginn

des Weltkrieges auf dem Gebiet der atmosphärischen Elektrizität geleistet worden ist, weitaus überwiegend der Arbeit deutscher Gelehrter unter führender Anteilnahme österreichischer Forscher aus der Schule Franz Exners seinen Ursprung verdankt[1]). Exner schuf ein sehr handliches Instrumentarium zur Messung des atmosphärischen Potentialgefälles und seine Bemühungen waren zunächst darauf gerichtet, ein möglichst umfangreiches, einwandfreies Beobachtungsmaterial über die durchschnittliche Stärke des elektrischen Feldes der Erde und seine örtlichen und zeitlichen Verschiedenheiten zu sammeln und sammeln zu lassen, mit dem Ziel, eine physikalische Erklärung für die beobachteten Veränderungen des Erdfeldes zu gewinnen.

Um die Jahrhundertwende beginnt mit den epochemachenden Entdeckungen Elsters und Geitels eine neue Phase der Entwicklung. Während man bis dahin die negative Ladung der Erde als etwas Gegebenes hinnehmen konnte, trat nun nach der Wiederentdeckung der Leitfähigkeit der Luft die Frage auf: wie ist die dauernde Aufrechterhaltung des Erdfeldes zu erklären, wenn durch den vertikalen Leitungsstrom in der Luft fortwährend positive Elektrizität zur Erde fließt? Diese Frage bildet seitdem das Grundproblem luftelektrischer Forschung.

Wenn das Interesse der Luftelektriker sich nicht gleich in dem Maße dem Studium dieser Frage widmete, wie man erwarten sollte, so lag dies an zwei Umständen. Einmal waren sie noch zu sehr mit der Ausbildung der Meßmethoden und der Sammlung von Beobachtungsmaterial beschäftigt, andererseits schien sich eine einfache Erklärung der Aufrechterhaltung der Erdladung durch die Ladung der Niederschläge zu bieten, die sich nach den anfänglichen Messungen als negativ ergab und quantitativ zur Kompensation des vertikalen Leitungsstromes ausreichend schien.

Als aber Dauerregistrierungen der Niederschlagselektrizität an verschiedenen Orten immer deutlicher zeigten, daß die Niederschläge überwiegend positiv geladen sind, wurde die Frage des Elektrizitätshaushaltes der Erde zu einem aktuellen Problem, dessen Bewältigung mit fortschreitendem Wissen sich immer größere Schwierigkeiten entgegenstellten, so daß die endgültige Lösung dieses Rätsels eine wissenschaftliche Tat ersten Ranges sein wird.

II. Aufstellung des Problems.

In diesem Abschnitt soll zunächst ein anschauliches Bild des Elektrizitätshaushaltes der Erde entworfen und dem Problem eine möglichst präzise Fassung der Fragestellung gegeben werden.

Die luftelektrischen Beobachtungen, die sich nun dank der großzügigen Untersuchung der Carnegie Institution stichprobenweise über den ganzen Erdball erstrecken, haben ergeben, daß an allen Orten die überwiegende Zeit des Jahres hindurch ein vertikal abwärts gerichteter Leitungsstrom von der Luft zur Erde fließt, der unmittelbar an der Erdoberfläche aus positiv geladenen Ionen gebildet wird. Die mittlere Stromdichte beträgt rund

$$j = 6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Ces}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}\,{}^{1)} = 1200 \frac{\varepsilon}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$$

(ε = Elementarquantum),

$= 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{km}^2}$; auf die Gesamtoberfläche umgerechnet, ergibt sich ein Gesamtstrom von 1000 A von der Luft zur Erde.

Diese Leitungsstromdichte wird entweder direkt aus der Aufladung einer dem Strom ausgesetzten horizontalen Platte gemessen oder indirekt als Produkt der Feldstärke $\mathfrak{E}$ des Erdfeldes und der Leitfähigkeit λ der Luft als $j = \mathfrak{E} \cdot \lambda$ berechnet. Schon hier sei hervorgehoben, daß der Wert von j zeitlich und örtlich viel weniger schwankt, als die Werte von λ und $\mathfrak{E}$.

Eine Reihe Ballonbeobachtungen, die bis 9 km, also nahe an die Grenze der Troposphäre reichen, haben ergeben, daß die Stärke dieses vertikalen Leitungsstromes bis zu diesen Höhen dieselbe Größe hat wie an der Erdoberfläche. (Die von Everling und Wigand beobachtete Abnahme des Leitungsstromes mit der Höhe halte ich als typische, auch im Mittel vorhandene Erscheinung für noch zu wenig sichergestellt, um darauf Schlüsse aufbauen zu können.)

Die Leitfähigkeit der Luft nimmt von ihrem Durchnittsbodenwert von $\lambda = 3 \cdot 10^{-4}\,\text{sec}^{-1}$ mit der Höhe erst langsam, dann immer rascher zu

1) Bei der feindseligen Behandlung, die deutsche Wissenschaft in der Zeit nach dem Kriege vielfach vom Ausland erfahren hat, scheint es ein Gebot der Gerechtigkeit, auf einen erfreulichen Ausnahmefall hinzuweisen. Chauveau schreibt in seinem kürzlich erschienenen Buch „Electricité atmosphérique", Paris 1922 folgende Worte in seiner Vorrede: „Pendant les quarante dernières années, le travaux allemands tiennent de beaucoup la première place dans les recherches faites sur l'électricité atmosphérique. Cette supériorité paraîtra particulièrement accusée dans la dernière partie consacrée presque entièrement à l'exposé et à l'analyse de ces travaux. Rien, croyons-nous, ne trahit dans ces pages qu'elles ont été écrites dans des circonstances peu favorables à une rigoureuse impartialité".

1) Ces und Ves werden als Bezeichnung der Einheit der Elektrizitätsmenge bzw. des Potentials im absoluten elektrostatischen Maßsystem verwendet, siehe H. Benndorf, Physik. Zeitschr. 25, 60, 1924.

und erreicht in 9 km Höhe etwa den 10 fachen Bodenwert mit $\lambda = 36 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Da $j = \mathfrak{E} \cdot \lambda$ konstant ist, muß die Feldstärke $\mathfrak{E}$ an der Grenze der Troposphäre auf den 10. Teil ihres Bodenwertes gesunken sein; diese Abnahme von $\mathfrak{E}$ erfordert notwendig die Ausbildung einer mit der Höhe abnehmenden positiven Raumladung. (Überschuß sämtlicher positiver Elektrizitätsträger über die negativen in der Volumseinheit.) Die mittlere Dichte dieser Raumladung beträgt

$$\bar{\varrho} = 1{,}3 \times 10^{-9} \frac{\mathrm{Ces}}{\mathrm{cm}^3} = 2 \cdot 7 \frac{\varepsilon}{\mathrm{cm}^3}\,.$$

Der vertikale Leitungsstrom besteht aus zwei entgegengesetzt fließenden Ionenströmen entgegengesetzten Vorzeichens $j = j_+ + j_-$. Während die Summe beider konstant bleibt, nimmt der aufwärts fließende j_- von 0 an der Erdoberfläche nach oben immer mehr zu, um in höheren Schichten der Stratosphäre j_+ wahrscheinlich ganz zu verdrängen, während j_+ in der Stratosphäre entspringend, je tiefer er abwärts fließt, immer mehr anschwillt und an der Erdoberfläche den gesamten Strom bildet. An der oberen Grenze der Troposphäre passieren etwa 600 positive Ionen nach abwärts und ebensoviel negative nach aufwärts den Quadratzentimeter in der Sekunde. Obwohl wir bezüglich unserer Kenntnis der elektrischen Verhältnisse in der Stratosphäre nur auf indirekte Schlüsse angewiesen sind, können wir doch mit großer Sicherheit annehmen, daß mit zunehmender Luftverdünnung immer mehr freie Elektronen sich an der Leitung beteiligen, daß daher die Leitfähigkeit rapide zunimmt und der Strom schließlich nur mehr von Elektronen getragen wird.

Wir können uns nun folgendes anschauliche Bild der luftelektrischen Verhältnisse machen:

Eine leitende Kugel E von der Größe der Erde ($R = 6{,}4 \cdot 10^8$ cm) ist entsprechend einer Feldstärke von

$$\frac{dV}{dh} = -\mathfrak{E} = 150 \frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{m}} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{Ves}}{\mathrm{cm}}\ {}^{1)}$$

mit einer negativen Oberflächenladung bedeckt, deren Flächendichte

$$\sigma = \frac{\mathfrak{E}}{4\pi} = -4 \cdot 10^{-4} \frac{\mathrm{Ces}}{\mathrm{cm}^2}$$

beträgt, welche Zahl $800{,}000 \dfrac{\varepsilon}{\mathrm{cm}^2}$ entspricht. In etwa 60 km Entfernung ist diese Kugel von einer zweiten konzentrischen leitenden Hohlkugel S umgeben, die uns den bereits gut leitenden Teil der Stratosphäre versinnbildlichen soll.

1) Siehe die Anmerkung auf S. 671.

Der Zwischenraum ist erfüllt mit Luft von nach außen zunehmender Leitfähigkeit. Von S zu E fließt in radialer Richtung dauernd ein Strom von 1000 A, was einer Stromdichte von $6 \cdot 10^{-7} \dfrac{\mathrm{Ces}}{\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}}$ entspricht. Es treffen auf E $1200 \dfrac{+\varepsilon}{\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}}$ ein, S verlassen $600 \dfrac{+\varepsilon}{\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}}$ nach innen und erreichen $600 \dfrac{-\varepsilon}{\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}}$. (Der geringe Unterschied der Flächen von S und E ist vernachlässigt.)

Das Grundproblem des Elektrizitätshaushaltes ist nun dieses: welche Vorgänge unterhalten diesen dauernden Strom von S zu E und was sind seine Energiequellen?

Da es sich leicht zeigen läßt, daß beim Fortfall der stromerzeugenden Ursachen die negative Erdladung sehr rasch (in 10 Minuten auf den 10. Teil) verschwunden wäre, ist das Problem oft auch so ausgesprochen worden: welche Ursachen halten die negative Erdladung aufrecht?

Die einfachste Annahme zur Erklärung der Erscheinung wäre, daß der den Leitungsstrom unterhaltende Prozeß in einem direkten Transport der sekundlich an E abgegebenen positiven Elektrizitätsmenge nach S zurück bestände, allerdings durch andere als elektrische Kräfte; es wäre dies also eine Art „Gegenstrom" (Simpson) oder „Kompensationsstrom" (Schweidler). Da die beiden Namen mir zu wenig hervortreten lassen, daß es sich hier um ein primum movens der gesamten elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre handelt und nicht nur um ein einfaches, noch unbekanntes Glied in einer Kette, will ich im folgenden diese uns noch unbekannten Vorgänge, da mir eine bessere Bezeichnung nicht eingefallen ist, unter dem Namen „Zustrom" bzw. „Abstrom" zusammenfassen.

Von den primären Ursachen der luftelektrischen Vorgänge kennen wir eine ziemlich genau, wenigstens in ihrer quantitativen Auswirkung, das ist die Strahlung, welche die Ionisation der Atmosphäre hervorruft und dadurch die Leitfähigkeit der Luft erzeugt. Es ist dies:

1. Die sogenannte „Höhenstrahlung", das ist die aus Ballonbeobachtungen erschlossene γ-Strahlung vermutlich kosmischen Ursprunges.
2. Die Strahlung der an der Erdoberfläche vorhandenen radioaktiven Substanzen sowie eine eventuelle Sekundärstrahlung des Bodens.
3. Die Strahlung der in der Luft vorhandenen radioaktiven Substanzen.

Über $^4/_5$ der Erdoberfläche, dem Ozean und den Polargebieten, kommt nur 1 in Betracht; sie

liefert etwa $q = 1,5$ Ionenpaare pro cm³ und sec; über dem Festland kommen noch Strahlung 2 mit etwa $q = 7$ Ionenpaaren und 3 mit $q = 4$ dazu, so daß wir sagen können, über dem Ozean werden etwa 1,5 Ionenpaare und über dem Festland 12,5 Ionenpaare pro cm³ und sec erzeugt; wenn trotzdem die Ionenzahl im cm³ über dem Festland und über dem Meere von gleicher Größenordnung ist, so liegt das wohl daran, daß die ionenvernichtenden Vorgänge (Wiedervereinigung und Adsorption an Staubteilchen) über dem Kontinent entsprechend intensiver sind als über dem Ozean, wo die Luft reiner ist und die Anlagerung der Ionen an Kerne wegfallen dürfte.

Die Herkunft der „Höhenstrahlung" ist zwar unbekannt, ihr Vorhandensein jedoch zweifellos nachgewiesen.

Völlig unbekannt ist uns dagegen vorläufig noch der zweite primäre Faktor, der die elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre bedingt, der „Zustrom". Worin besteht der „Zustrom" und was sind seine Energiequellen?

III. Die einschlägige Literatur.

Ich hatte eigentlich beabsichtigt, in diesem Abschnitte die Arbeiten, die sich mit dem Problem der Aufrechterhaltung des Erdfeldes beschäftigen, einzeln kritisch zu besprechen und hervorzuheben, was wir an Förderung unserer Kenntnisse den verschiedenen Forschern zu danken haben. Raummangel zwingt mich jedoch, davon abzusehen, und statt dessen am Schlusse dieses Referates ein chronologisches Verzeichnis der bis Juli 1924 erschienenen Arbeiten anzufügen, auf deren Nummern im Text hingewiesen wird. Die wichtigsten und erfolgreichsten Untersuchungen rühren von Schweidler und Swann her; beide Forscher sind vielfach unabhängig voneinander (während des Krieges) ganz ähnliche Wege gewandelt und zu denselben Resultaten geführt worden. Als besonders bedeutsam ist ferner die Untersuchung von L. A. Bauer (11) hervorzuheben; sie ist zwar nicht in der Absicht angestellt, einen Beitrag zur Lösung des luftelektrischen Problems zu liefern, hat aber Tatsachen festgestellt, die geeignet sind, das ganze Problem des Elektrizitätshaushaltes der Erde in einem völlig anderen Lichte erscheinen zu lassen.

IV. Diskussion der Erklärungsmöglichkeiten.

Auf Grund der Arbeiten, die vorliegen, will ich nun versuchen, die Gesamtheit aller möglichen Theorien über die Beschaffenheit des Zustromes einer kritischen Besprechung zu unterziehen und dazu ein Einteilungsschema verwenden, das von Schweidler (10) herrührt. Die Einteilung erfolgt nach der Natur der Kräfte, die den Zustrom aufrecht erhalten. Es kommen nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen in Betracht: 1. Elektrische Kräfte, 2. Trägheit, 3. Gravitation, 4. Strahlungsdruck, 5. Konvektion, wobei Konvektion in jenem engeren Sinne verwendet werden soll, der nur Mitführung von Ladungen durch bewegte Luft umfaßt. Es ergibt sich dann je nach dem Vorzeichen der transportierten Ladung folgendes leichtverständliche Schema:

Kräfte	Bezeichnung der Theorie nach Ladung der Träger	
	positiv	negativ
a) Elektrisches Feld . .	*ap*	*an*
b) Trägheit	*bp*	*bn*
c) Gravitation	*cp*	*cn*
d) Strahlungsdruck . . .	*dp*	*dn*
e) Konvektion	*ep*	*en*

a) Der „Zustrom" bzw. „Abstrom" ist Leitungsstrom ($ap + an$).

Da an jedem Beobachtungsort im allgemeinen das Erdfeld nur einen kleinen Bruchteil des Jahres hindurch gestört ist, käme für den Abstrom, wenn er ein Leitungsstrom sein sollte, jeweils nur ein kleiner Bruchteil der Erdoberfläche in Betracht, an dem dann eine entsprechend erhöhte Stromdichte vorhanden sein müßte, was nach den vorliegenden Beobachtungen äußerst unwahrscheinlich ist. Es gibt aber noch andere Gründe, die uns zwingen, diese Erklärungsmöglichkeit abzulehnen. Der normale Leitungsstrom fließt an ungestörten Stellen von der Stratosphäre zur Oberfläche der Erde und soll durch einen Leitungsstrom (Abstrom) umgekehrter Richtung an gestörten Stellen aufrecht erhalten werden. Beide zusammen, Abstrom und normaler Leitungsstrom, müßten also einen geschlossenen Stromkreis bilden, dessen eines Stück in der Stratosphäre verläuft. Da sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden. Der Strom in der Stratosphäre ist erstens ebenfalls ein Leitungsstrom oder aber er ist ein Konvektionsstrom. Beides ist nicht möglich, wie Swann (5) gezeigt hat. Für den ersten Fall fehlen die nötigen elektromotorischen Kräfte, da sowohl die Variation des magnetischen Feldes der Erde als auch der Rotationseffekt (Hertz) der leitenden Atmosphäre im magnetischen Felde der Erde viel zu kleine elektromotorische Kräfte ergeben. Der zweite Fall ist aber deshalb ausgeschlossen, weil bei den wirklich vorkommenden Windgeschwindigkeiten jeder Konvektionsstrom auf einer Strecke von nur wenigen Kilometern infolge der Leitfähigkeit der Luft vollkommen versickert sein muß (Swann (5)).

c) Der Zustrom wird durch schwere negativ geladene Träger gebildet (*cn*).

Infolge der Schwererichtung kommen hier nur negativ geladene Träger (Niederschläge, kosmischer oder irdischer Staub) in Betracht. Daß mit den Niederschlägen der Erde zugeführte negative Elektrizität den Zustrom bildet (Gerdiensche Theorie), erscheint nach den vorliegenden Beobachtungstatsachen als nahezu ausgeschlossen, da nur etwa 10 Proz. der Niederschläge negativ geladen sind und die von ihnen mitgeführte Elektrizitätsmenge viel zu gering ist. Aber auch negativ geladener herabfallender Staub beliebiger Herkunft kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, weil, wie Schweidler (10) gezeigt hat, für Elektrizitätsträger, die den normalen Leitungsstrom kompensieren sollen, mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäß vorhandene positive Raumladung der Luft eine Geschwindigkeit gefordert werden muß, die groß ist gegen die Ionengeschwindigkeit (Größenordnung 1 cm/sec); dies ist aber bei freifallenden kleinen Teilchen ausgeschlossen.

d) Der Zustrom wird durch Strahlungsdruck angetrieben (*dn*).

Diese an sich ziemlich unwahrscheinliche Hypothese muß ebenfalls aus dem unter *c* angeführtem Grunde abgelehnt werden.

e) Der Zustrom bzw. Abstrom ist ein Konvektionsstrom (*ep*).

Da die Raumladung der Luft positiv ist, kommt hier nur der Fall *ep* in Betracht; es wäre dies die Ebertsche Theorie.

Von verschiedenen Forschern, insbesondere von Swann (5) und Schweidler (10) ist gezeigt worden, daß der Ebertsche Strom schon in den untersten Kilometern der Atmosphäre versickert sein muß, also nur eine untergeordnete lokale Rolle spielen, auf keinen Fall aber zur Erklärung des Zustromes herangezogen werden kann.

Fassen wir das Erkannte zusammen, so läßt sich sagen: alle Theorien vom Typus, *a*, *c*, *d*, *e*, sind abzulehnen und es bleibt nur der Fall *b* übrig. Da die Typen *a* bis *e* sämtliche uns bekannten Naturkräfte umfassen, müssen wir schließen, falls wir nicht zu einer ganz in der Luft hängenden, unbekannten Naturkraft unsere Zuflucht nehmen wollen, daß der Zustrom vom Typus *b* sein muß, also aus sehr kleinen und schnell bewegten Korpuskeln bestehen muß, wofür wohl nur Elektronen in Betracht kommen. Obwohl sich auch dieser Erklärungsmöglichkeit gegenwärtig noch große Schwierigkeiten in den Weg stellen, glaube ich doch, daß sie nicht unüberwindlich und wir auf dem richtigen Wege sind, wenn wir Elektronen großer Geschwindigkeit für die Aufrechterhaltung der Erdladung verantwortlich machen.

b) Der Zustrom besteht aus einem Strahlenstrom (*bp*, *bn*).

Unter Strahlenstrom soll hier ein Strom verstanden werden, der aus rasch bewegten positiv geladenen Atomkernen (kurz α-Strahlen) oder aus rasch bewegten Elektronen (β-Strahlen) besteht. Bekanntlich wird schon seit langem zur Erklärung des Nordlichts das Eindringen solcher Strahlenströme in die Atmosphäre angenommen. In Rücksicht der luftelektrischen Verhältnisse sind zur Erklärung der Aufrechterhaltung der Erdladung bisher drei Hypothesen aufgestellt worden.

1. Die Simpsonsche Hypothese: Die Sonne sendet α- und β-Strahlen aus, von denen die α-Strahlen in den höheren Schichten der Atmosphäre absorbiert werden, während die β-Strahlen wenigstens teilweise bis zur Erde dringen (Simpson (1)).

2. Die Swannsche Hypothese: Einzelne in der Atmosphäre vorhandene Atome senden spontan β-Strahlen aus infolge radioaktiven Zerfalles (Swann (5)).

3. Die Swann-Schweidlersche Hypothese: Die sogenannte durchdringende Höhenstrahlung erzeugt in der Luft eine sehr harte β-Sekundärstrahlung (Swann (7) und Schweidler (8)).

Zur Erklärung der Aufrechterhaltung der Erdladung muß dann angenommen werden, daß durchschnittlich 1200 Elektronen pro cm² und sec die Erdoberfläche treffen.

Gegen die Möglichkeit, den Zustrom als einen Elektronenstrom aufzufassen, sind schwerwiegende Bedenken geltend gemacht worden; und zwar sind es zwei Einwände, die erhoben werden.

Den ersten Einwand bildet der negative Ausfall des Schweidlerschen und Swannschen Versuches (Schweidler (8)), Swann (13)), die Existenz von β-Strahlen durch Aufladung eines Metallklotzes nachzuweisen. Der zweite Einwand besteht darin, daß gesagt wird, eine solche β-Strahlung müsse eine Ionisation der Luft hervorrufen, die mindestens 20000 mal größer wäre als die wirklich vorhandene.

Es soll nun zunächst untersucht werden, ob diese Einwände wirklich so schwerwiegend sind, daß eine Strahlungsstromtheorie unbedingt abgelehnt werden muß. Sollte dies der Fall sein, dann ständen wir allerdings vor der merkwürdigen Tatsache, daß wir schlechterdings nicht imstande wären, irgendeine Theorie auf-

zustellen, die die Aufrechterhaltung der Erdladung aus bekannten Naturkräften erklären könnte.

V. Zur Theorie des Schweidlerschen Versuches.

Schweidler verwendet zum Nachweis einer Korpuskularstrahlung einen Absorptionskondensator, der aus einer metallischen massiven Innenelektrode besteht, die von einer dünnen metallischen geerdeten Außenbelegung vollkommen umgeben ist. Die Innenelektrode wird abwechselnd positiv und negativ aufgeladen und der Strom (i_1, i_2) zwischen den Kondensatorbelegungen in beiden Fällen gemessen. Wenn eine negative Korpuskularstrahlung vorhanden ist, die wenigstens teilweise in der Innenelektrode absorbiert wird (y sei die in der Sekunde absorbierte Elektrizitätsmenge), so muß sein $i_1 = s + y$, $i_2 = - s + y$, $y = \frac{i_1 + i_2}{2}$, wenn s den Sättigungsstrom in der Luft bedeutet.

Die Empfindlichkeit der Versuchsanordnung hätte noch mit völliger Sicherheit das Bestehen eines Stromes von 1 Proz. des nachzuweisenden β-Strahlenstromes $\left(1200 \frac{\varepsilon}{\text{cm}^2 \text{ sec}}\right)$ erkennen lassen; trotzdem fiel der Versuch völlig negativ aus, d. h. y wurde 13 mal negativ und 6 mal positiv und kleiner als $12 \frac{\varepsilon}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$ gefunden. Ebenso hat Swann, der unabhängig von Schweidler einen ähnlichen, aber nicht ausführlich beschriebenen Versuch angestellt hat, ein negatives Resultat erhalten.

Es ist nun die Frage zu untersuchen: Ist es denkbar, daß trotz Bestehen eines Elektronenstromes hoher Geschwindigkeit ein solcher Versuch negativ ausfallen kann?

Schweidler selbst und später Swann diskutierten eine solche Möglichkeit. Erstens wäre es denkbar, daß die zu untersuchende Strahlung eine solche Härte besitzt, daß sie in der Innenbelegung des Kondensators nicht merklich absorbiert wird. (Schweidler verwendete unter anderm eine 10 cm dicke Schrottschichte, ferner eine 4 cm dicke Eisenplatte, Swann eine 25 cm dicke Kupferplatte als absorbierende Innenelektrode.) Zweitens wäre es möglich, daß die einfallende β-Strahlung zwar merklich absorbiert wird, aber gleichzeitig eine Sekundärstrahlung der Innenelektrode erregt, die die Zufuhr negativer Elektrizität kompensiert.

Daß letzteres nicht nur möglich ist, sondern sogar einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, läßt sich durch folgende Überlegung zeigen.

Wir wollen uns auf den Standpunkt der Swann-Schweidlerschen Hypothese stellen, daß der Zustrom aus β-Strahlen gebildet wird, die von der bekannten „durchdringenden Höhenstrahlung" in der Luft erzeugt werden. Diese sekundäre β-Strahlung ist natürlich nicht isotrop verteilt zu denken, sondern als „Austrittsstrahlung" in der Richtung der Primärstrahlen stärker, als gegen die Richtung der Primärstrahlen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, der Bruchteil α der Sekundärstrahlung gehe der Primärstrahlung entgegen, $1 - \alpha$ in der Richtung derselben. Ferner wollen wir annehmen, daß diese β-Strahlung so weich sei, daß sie im Schweidlerschen Absorptionskondensator praktisch völlig absorbiert wird; denn, läßt sich für diesen Fall ein negativer Ausfall des Schweidlerschen Versuches plausibel machen, so gilt dies um so eher für den Fall, daß nur ein Bruchteil der Strahlen absorbiert wird. Wir denken uns ferner die umhüllende Außenbelegung des Kondensators so dünn, daß wir sie ganz außer Betracht lassen können.

Wir nehmen also in geringer Entfernung über dem Erdboden eine dicke Metallplatte an, die sowohl von der durchdringenden Strahlung als auch von der in der Luft und im Erdboden erzeugten sekundären Strahlung getroffen wird; es erzeuge die γ-Strahlung im cm³ und in der sec in Luft q, in Metall q', in der Erde q'' β-Strahlen. μ, μ', μ'' seien die Absorptionskoeffizienten dieser β-Strahlung in den 3 Medien und ebenso $\alpha, \alpha', \alpha''$ die entsprechenden Asymmetriekoeffizienten. Aus dem in der Höhe z befindlichen Volumelement vom Querschnitt 1 cm² und der Dicke dz gelangen $(1 - \alpha) q e^{-\mu z} dz$ Elektronen auf den Quadratzentimeter der Metallplatte, daher aus der ganzen Luftsäule $\left(1 - \alpha\right) \int_0^\infty q e^{-\mu z} dz = \left(1 - \alpha\right) \frac{q}{\mu}$. Bei der Integration ist q als konstant betrachtet worden, was nicht streng richtig ist, da auch die erregende γ-Strahlung absorbiert wird. Es sind daher die Werte für q als Mittelwerte zu betrachten. Analog ergibt sich die Dichte des von der Erde stammenden Elektronenstroms zu $\alpha'' \frac{q''}{\mu''}$. (Der aus der Luftschicht zwischen Metallplatte und Erde stammende Teil wird vernachlässigt.) Die Dichte des Elektronenstromes, der die Metallplatte nach oben verläßt, ist $\alpha' \frac{q'}{\mu'}$, nach unten $\left(1 - \alpha'\right) \frac{q'}{\mu'}$; die Zufuhr negativer Elektrizität pro cm² und sec an die Metallplatte beträgt also $\left(1 - \alpha\right) \frac{q}{\mu} + \alpha'' \frac{q''}{\mu''}$, die

Abfuhr $\left(1-\alpha'\right)\frac{q'}{\mu'}+\alpha'\frac{q'}{\mu'}$; da es nun durchaus plausibel ist, anzunehmen, daß für Medien verschiedener Dichte $\frac{q}{\mu}$ konstant ist, ergibt sich Zufuhr—Abfuhr $=\left(\alpha''-\alpha\right)\frac{q}{\mu}$. Wenn α'' und α nicht sehr verschieden sind, kann daher die Zufuhr sehr klein werden und wenn $\alpha > \alpha''$ ist, negatives Vorzeichen annehmen.

Daraus ist also zu schließen, daß der negative Ausfall des Schweidlerschen Versuches auch dann eventuell möglich ist, wenn die sekundäre β-Strahlung im Metall völlig absorbiert wird. Zusammenfassend läßt sich sagen: der Schweidlersche Versuch ist nicht absolut beweisend für das Fehlen einer β-Strahlung. Erst eine genaue Bestimmung der Asymmetriekoeffizienten sowie eine Wiederholung des Versuches mit einer wesentlich dickeren Metallplatte könnte eine Entscheidung bringen.

VI. Die Ionisierungsfähigkeit sehr rascher β-Strahlen.

Die schnellsten β-Strahlen, die untersucht worden sind ($v = 0{,}95$ c), erzeugen nach Lenard etwa $s = 43$ Ionenpaare auf 1 cm Weglänge. Will man Aufschluß darüber erhalten, wie sich s ändert, wenn die Geschwindigkeit der β-Strahlen noch größer wird, ist man entweder auf eine Extrapolation empirischer Daten oder auf theoretische Überlegungen angewiesen.

Extrapoliert man die von Lenard gegebene, nach empirischen Daten konstruierte Kurve, die s als Funktion der Strahlgeschwindigkeit gibt, bis $v = 1{,}0$ c, so erhält man $s = 40$ Ionenpaare pro cm.

Nach Auffassung Lenards ist die „summarische differentielle Sekundärstrahlung" s als aus zwei Teilen bestehend anzusehen $s = s' + s''$. Die „reine differentielle Sekundärstrahlung" s' nimmt bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit bis zur Null ab, da der „sekundärstrahlende Querschnitt" einer Luftmolekel höchstwahrscheinlich gegen Null konvergiert; während s'' die Tertiärstrahlung einem endlichen Wert zustrebt, da die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung entsprechend anwächst.

Aus theoretischen Überlegungen auf Grund einer von Bohr aufgestellten Formel betreffend die Energie, die ein schnell bewegtes Elektron an ein ruhendes abgibt, folgert Schweidler, daß dieser Energiebetrag endlich bleibt, wenn sich die Strahlgeschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit annähert.

Schweidler meint daher nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse schließen zu müssen, daß ein β-Strahl von Lichtgeschwindigkeit etwa 40 Ionenpaare pro 1 cm Weglänge erzeuge. Dies müßte zur Folge haben, daß ein Zustrom von 1200 ε rund 50000 Ionenpaare pro 1 cm³ erzeugen müßte, was in krassestem Widerspruch mit der Wirklichkeit steht, da wir nur die Bildung von 1 bis 2 Ionenpaaren pro cm³ und sec nachweisen können.

Bestehen diese Anschauungen zu Recht, so ist damit die letzte Erklärungsmöglichkeit abgeschnitten.

Es ist deshalb von besonderem Interesse, daß Swann (18) neuerdings Überlegungen veröffentlicht hat, die zu anderen Ergebnissen betreffs der Ionisierung führen und einen Ausweg zu bieten scheinen. Der Gedankengang Swanns ist etwa der folgende: Aus Bohrs Theorie folgt, daß der Energiebetrag, den ein rasch an einem Elektron vorbeifliegendes Elektron auf dieses überträgt, einem Grenzwert zustrebt, wenn die Geschwindigkeit des Strahles zur Lichtgeschwindigkeit anwächst. Es erklärt sich daraus, daß zwar die Zeit der Einwirkung beider Elektronen aufeinander mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt, daß aber in gleichem Maße die Stärke der Einwirkung infolge der Konzentration der Kraftlinien nach der Äquatorialebene des bewegten Elektrons hin zunimmt. Es wäre aber irrig, daraus zu schließen, daß, wenn diese Energieübertragung bei $v = 0{,}95$ c ein Herauswerfen des Elektrons aus dem Atomverband bewirkt, dies unbedingt auch bei höheren Geschwindigkeiten der Fall sein müsse, denn es ist auch zu berücksichtigen, daß das ruhende Elektron eine Beschleunigung erfährt und daher Strahlung aussenden muß. Je rascher der β-Strahl umso größer ist die Beschleunigung des ruhenden Elektrons und, da die Strahlung mit dem Quadrat der Beschleunigung wächst, wird ein immer größerer Bruchteil der übertragenen Energiemenge in Strahlung verwandelt; es läßt sich daher eine Strahlgeschwindigkeit angeben, bei der der Bruchteil der übertragenen Energie, der nicht in Strahlung verwandelt wird, kleiner wird als die Ionisierungsarbeit und in diesem Fall bewirkt also der β-Strahl keine Ionisierung, sondern nur die Aussendung einer γ-Strahlung von seiten des durchquerten Atoms.

Swann begnügt sich aber nicht mit diesen allgemeinen Überlegungen, sondern führt auch eine Rechnung unter vereinfachten Annahmen durch; aus ihr ergibt sich, daß, wenn die Ionisierungsspannung für Sauerstoff mit 15,5 V. angenommen wird, die Strahlgeschwindigkeit, bei der keine Ionisierung mehr stattfinden kann, um 45 m/sec kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist. Auch läßt sich leicht ausrechnen, daß ein aus dem Weltraum kommender Strahl mit der oben an-

gegebenen Geschwindigkeit in der Äquatorebene auf die Erde zu gerichtet noch immer nicht steif genug wäre, um die Erdoberfläche zu erreichen, sondern infolge des magnetischen Feldes der Erde sich ihr nur bis auf etwa 8 Erdradien nähern könnte.

Nach der Bohrschen Absorptionstheorie würde ein solcher β-Strahl eine mittlere Reichweite von etwa 2 km besitzen, indessen scheint die Grundlage dieser Rechnung recht unsicher zu sein; für unsere Betrachtungen ist es jedoch nur nötig zu wissen, daß der Absorptionskoeffizient der β-Strahlung mit wachsender Geschwindigkeit stark abnimmt, und darin scheinen die Theoretiker einer Ansicht zu sein.

Ist die von Swann aufgestellte Theorie ihrer Hauptsache nach richtig, und ich muß gestehen, daß sie mir durchaus einleuchtet, dann ist die Hauptschwierigkeit, die sich einer Erklärung der Aufrechterhaltung der Erdladung entgegenstellt, beseitigt. Wir können dann annehmen, daß der Zustrom negativer Ladung zur Erde durch sehr rasche β-Strahlen erfolgt, die entweder in der Atmosphäre erzeugt werden oder von außen in sie hineingeschossen werden; es sind dazu zwar außerordentlich hohe Geschwindigkeiten erforderlich, die aber nicht größer sind, als sie schon einmal in der Polarlichtforschung angenommen worden sind.

Ehe ich aber dazu übergehe, auf Grund dieser neuen Anschauungen ein zusammenfassendes Bild des Elektrizitätshaushaltes der Erde zu geben, wird es nötig sein, noch einige Tatsachen auf Nachbargebieten zu besprechen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit den luftelektrischen Erscheinungen stehen.

VII. Die Ergebnisse erdmagnetischer Messungen.

Es ist bekannt, daß ein enger Zusammenhang der luftelektrischen Erscheinungen mit den erdmagnetischen, der Sonnenaktivität und den Polarlichtern besteht. So hat Gockel bereits vor längerer Zeit auf den Parallelismus zwischen Deklinationsschwankungen und vertikalen Leitungsstromänderungen hingewiesen. Bauer hat wiederholt Beziehungen zwischen Sonnenaktivität und Luftelektrizität besprochen, und auch die von Mauchly entdeckte tägliche Periode des Potentialgefälles mit gleichzeitigem Maximum an allen Orten der Erde spricht für einen unmittelbaren Zusammenhang des elektrischen Erdfeldes mit der Sonne. Da es sich im gegenwärtigen Zusammenhang aber nur um das Grundproblem luftelektrischer Forschung handelt, will ich mich hier darauf beschränken, die Arbeit Bauers (11) zu besprechen, die sich auf die vertikalen elektrischen Ströme bezieht, auf deren Existenz aus erdmagnetischen Messungen geschlossen werden muß. Auf die fundamentelle Bedeutung der Arbeit habe ich bereits oben hingewiesen. Aus dem wertvollen Beobachtungsmaterial, das die erdmagnetische Vermessung durch die Carnegie-Institution zutage gefördert hat, konnte Bauer folgende Schlüsse ziehen.

Denken wir uns die Erdoberfläche durch die Parallelkreise 45° N und 45° S in drei Zonen geteilt, in zwei Polarkappen und eine Äquatorialzone, so ergibt das Linienintegral der horizontalen Feldintensität längs jener Parallelkreise von Null verschiedene Werte, woraus mit völliger Sicherheit geschlossen werden muß, daß vertikale elektrische Ströme die Erdoberfläche durchsetzen. Die Stärke dieser Ströme wird berechnet aus der Formel $4\pi J = \int H ds$; da wir sehen werden, daß es sich dabei wohl nur um Elektronenströme handeln kann, will ich die Richtung der Ströme so bezeichnen, wie es der Bewegungsrichtung der Elektronen entspricht. Bauer findet auf den beiden Polarkappen einen Zustrom negativer Elektrizität, in der Äquatorialzone einen Abstrom negativer Elektrizität von der Erde. Die Gesamtstromstärke beträgt auf der Nordpolarkappe $194 \cdot 10^4$ A., in der Äquatorialzone $354 \cdot 10^4$ A., in der Südpolarzone $160 \cdot 10^4$ A., das ergibt Stromdichten von

$$26 \times 10^{-3}\ \mathrm{A/km^2},\ 10 \times 10^{-3}\ \mathrm{A/km^2},\ 21 \times 10^{-3}\ \mathrm{A/km^2}.$$

Vergleicht man damit die Gesamtstromstärke des luftelektrischen vertikalen Leitungsstromes von etwa 1000 A. und seine Stromdichte von 2×10^{-6} A/km², so sieht man unmittelbar, daß es sich dabei um ganz andere Größenordnungen handelt, da die magnetisch nachgewiesene Stromdichte etwa 10000mal größer ist als die elektrisch gemessene.

Daraus ergibt sich zunächst folgendes: Sind die obigen Zahlen Bauers richtig, so wird das Problem der Aufrechterhaltung der Erdladung zu einer ganz nebensächlichen Frage; die 1000 A., die wir als Zustrom negativer Elektrizität fordern müssen, um die Aufrechterhaltung der Erdladung erklären zu können, sind verschwindend gegenüber den 3,540000 A., die die magnetischen Messungen uns anzeigen. Die Hauptfrage wird jetzt: welcher Herkunft und Natur sind die Ströme, deren Existenz magnetisch nachgewiesen ist?

Eine kurze Überlegung zeigt, daß die Bauerschen Ströme weder Konvektionsströme sind, weil solche, wie Swann (5) gezeigt hat, nicht bestehen können, noch aber Leitungsströme in der Luft, weil diese in solcher Größe nicht existieren, es bleibt also nur die Möglichkeit übrig,

daß es Strahlenströme sind und da positive Korpuskelstrahlen wohl wegen der mangelnden Luftionisation ausgeschlossen sind, müssen wir auf Elektronenströme schließen. Es ist höchst bedeutsam, daß wir hier auch wieder auf β-Strahlen als einzige Erklärungsmöglichkeit stoßen, wenn wir an den Grundanschauungen der Elektrodynamik festhalten und nicht etwas ganz Neues ad hoc annehmen wollen. Freilich sind dabei zwei neue Schwierigkeiten entstanden, einmal, daß wir in der Äquatorialzone einen von der Erde ausgehenden Elektronenstrom annehmen müssen, und zweitens, daß es sich um die Erklärung einer 10000mal größeren Stromdichte handelt, daß wir also nicht 1200, sondern 12×10^6 Elektronen pro cm^2 und sec Zustrom bzw. Abstrom zu fordern haben.

Die von Bauer mitgeteilten Zahlen sind natürlich Mittelwerte des Stromes für die drei Zonen. Eine vorläufige noch nicht endgültige Detailuntersuchung des Linienintegrals, erstreckt über Flächen zwischen zwei um 10^0 voneinander abstehenden Meridianen und Parallelkreisen, ergab innerhalb der einzelnen Zonen starke Verschiedenheiten des Vertikalstromes; nach Bauer scheint über See und in Tiefdruckgebieten der negative Strom zur Erde, über Land und in Hochdruckgebieten von der Erde weg zu fließen. Wenn man auch die endgültige Bestätigung dieser Angaben abwarten muß, so scheint sich doch eine Abhängigkeit der Stromrichtung von der Bodenbeschaffenheit zu ergeben, ein Umstand, auf den ich noch im nächsten Abschnitt zurückkomme.

Eines ist jedenfalls sicher: wenn einmal eine Erklärung für das System der Bauerschen Vertikalströme gefunden ist, dann ist damit gleichzeitig die Lösung des luftelektrischen Grundproblems gegeben.

VIII. Zusammenfassung.

Sind die vorangegangenen Überlegungen und Schlußfolgerungen richtig, so gibt es nur eine Möglichkeit, das System der Bauerschen Vertikalströme und gleichzeitig die Aufrechterhaltung der Erdladung zu erklären, und die ist, diese Ströme als β-Strahlen sehr hoher Geschwindigkeit aufzufassen. Diese Erklärungsmöglichkeit steht und fällt mit der Swannschen Annahme, daß β-Strahlen, die nahezu Lichtgeschwindigkeit haben, keine Ionisation der Luft verursachen.

Von dieser Annahme also ausgehend, will ich versuchen, das Bild zu entwerfen, das ich mir zur Erklärung der Bauerschen Ströme und der Aufrechterhaltung der Erdladung gemacht habe. Ich bin mir wohl bewußt, daß sehr Vieles noch durchaus hypothetisch, manches anfechtbar ist und daß Alles einer sorgfältigen Nachprüfung bedarf, aber im gegenwärtigen Augenblick bin ich nicht imstande, etwas Besseres zu bieten, und schließlich ist beim Vordringen in unbekannte Gegenden eine mangelhafte Karte, wenn sie nur die Hauptsachen richtig wiedergibt, besser als gar keine.

Im Folgenden will ich β-Strahlen, die eine so große Geschwindigkeit besitzen, daß sie nicht mehr zu ionisieren vermögen, extreme β-Strahlen und β-Strahlen geringerer Geschwindigkeit gewöhnliche β-Strahlen nennen.

Ich nehme an, die Sonne sende extreme β-Strahlen aus, vielleicht dauernd annähernd gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes und daneben auch, räumlich diskret und stoßweise, besonders starke Strahlenbündel in Verbindung etwa mit Eruptionsprozessen. Nach den Untersuchungen Schweidlers (16) muß dann angenommen werden, daß diese β-Strahlung begleitet ist von einer gleich schnellen und gleich intensiven Strahlung positiver Atomionen (z. B. H-Strahlen). Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß der durch Aussendung von H-Strahlen bedingte Massenverlust der Sonne verschwindend klein ist. Ein Teil dieser β-Strahlen, die unter geeigneten Bedingungen die Atmosphäre erreichen, werden in den höheren Schichten der Stratosphäre absorbiert; ob sie auch für die Entstehung des Nordlichts verantwortlich gemacht werden können, ist nach den neueren Untersuchungen Vegards wieder fraglich geworden. Die extremen β-Strahlen erregen in der Luft eine sehr harte γ-Strahlung und gelangen wenigstens teilweise in den Polarkappen zur Erde. Ob die γ-Strahlung mit der bekannten Höhenstrahlung identisch ist, oder ob nicht noch von anderen Stellen des Weltraumes eine sehr harte γ-Strahlung in unsere Atmosphäre gelangt, soll offen gelassen werden. Jedenfalls müssen wir das Vorhandensein einer γ-Strahlung in der Luft annehmen, die sekundär in der Luft und an der Erdoberfläche extreme β-Strahlen zu erzeugen imstande ist, und zwar eine asymmetrische β-Strahlung, die in der Richtung der einfallenden Strahlen stärker als in der entgegengesetzten ist. Zur Vereinfachung soll senkrechter Einfall der γ-Strahlung vorausgesetzt werden. Sei wieder q bzw. q'' die Anzahl der β-Strahlen, die von der γ-Strahlung pro Sekunde und cm^3 in der Luft bzw. in der Erdrinde erzeugt werden, μ, μ'' die Absorptionskoeffizienten der Strahlung in Luft und in der Erde und α, α'' die Asymmetriekoeffizienten, dann wird aus der Luft zur Erde ein β-Strahlenstrom von der Dichte $\left(1-\alpha\right)\frac{q}{\mu}$ und von der Erde ein aufwärts ge-

richteter von der Dichte $\alpha'' \frac{q''}{\mu''}$ fließen. Die Gesamtstromdichte dieser Sekundärstrahlung wird daher $(1 - \alpha)\frac{q}{\mu} - \alpha'' \frac{q''}{\mu''}$ sein und je nachdem dieser Ausdruck positiv oder negativ ist, der Elektronenstrom zur oder von der Erde fließen. Diesem Strom wird sich eventuell der Strom jener β-Strahlen überlagern, die direkt aus dem Weltraum zur Erde gelangen. Ob der Elektronenstrom von oder zur Erde fließt, hängt von α'', also der Materialbeschaffenheit der Erdoberfläche, ab. Nehmen wir an, daß für Wasser oder Eis α'' verhältnismäßig klein, dagegen für das Material des Festlandes entsprechend größer ist, dann würden dadurch die Bauerschen Feststellungen über die Richtung der Vertikalströme ihre Erklärung finden können. Inwieweit das magnetische Feld der Erde störend oder fördernd eingreift, wäre noch zu untersuchen. Daß eine solche extreme β-Strahlung einen sehr kleinen Absorptionskoeffizienten besitzen wird, ist sehr wahrscheinlich; nehmen wir q nur von der Größenordnung $1 \frac{\varepsilon}{\mathrm{cm}^3/\mathrm{sec}}$ an, so würde ein $\frac{1}{\mu} = 120$ km in Luft zur Erklärung der Intensität der Bauerschen Ströme mehr als ausreichend sein. Diesem μ in Luft entspricht eine Halbierungsdicke von etwa 80 km, eine Zahl, die der Größenordnung nach übereinstimmt mit der Halbierungsdicke von 63 km, die Schweidler für extreme β-Strahlen ($v = c - 30$ m/sec) schätzungsweise errechnet hat. Selbstverständlich müßte auch angenommen werden, daß der Energieverlust, den die extremen β-Strahlen beim Durchsetzen der Atmosphäre erleiden, nicht hinreicht, aus ihnen gewöhnliche β-Strahlen zu machen.

Ob solche extreme β-Strahlen wirklich die Erde treffen, könnte experimentell vielleicht in Bergwerken untersucht werden. Denken wir uns etwa von einem Schachte aus Stollen in verschiedener Tiefe unter der Erdoberfläche vorgetrieben und in ihnen die Ionisierung der Luft untersucht, so müßte sich folgendes zeigen. Unmittelbar unter der Erdoberfläche keine Ionisierung, dort sind die von außen eindringenden β-Strahlen noch extrem, in etwas größerer Tiefe haben sie durch Erregung von tertiären γ-Strahlen im Gestein bereits so viel Energie verloren, daß sie gewöhnliche β-Strahlen geworden sind und Luft zu ionisieren vermögen, in noch größerer Tiefe sind sie völlig absorbiert und dort fehlt dann auch wieder die Ionisierung. Ähnliches müßte in verschiedenen Meerestiefen gefunden werden.

Zur Erklärung der Bauerschen Ströme nehmen wir also an, daß je nach der Oberflächenbeschaffenheit der Erde und nach Maßgabe der an einem Orte herrschenden Richtung und Stärke der γ-Strahlung extreme β-Strahlenströme die Erde treffen oder verlassen. In den Polarzonen überwiegt der Zustrom, in der Äquatorialzone der Abstrom. Die Stärke dieser Zu- und Abströme entspricht im Mittel den gemessenen Linienintegralen der magnetischen Feldintensität, wird aber örtlichen und zeitlichen Schwankungen ausgesetzt sein. Infolge dieses Zu- und Abstromes werden natürlich in der Erde Ströme entstehen, die von der Äquatorialzone zu den Polarkappen fließen.

Betrachten wir jetzt ein Stück der Erdoberfläche und stellen für sie die Bilanz der Elektrizitätszufuhr auf, so ergibt sich Folgendes: Bezeichnet σ die Flächendichte an der Erdoberfläche, j_E die nach oben positiv gerechnete Vertikalkomponente der Erdstromdichte, j_ε die Dichte des der Erde zuströmenden Elektronenstromes, so wird

$$\frac{d\sigma}{dt} = j_E - j_\varepsilon - \mathfrak{E}\lambda$$

oder da

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}, \quad \frac{1}{4\pi}\frac{d\mathfrak{E}}{dt} = j_E - j_\varepsilon - \mathfrak{E}\cdot\lambda.$$

Die Leitfähigkeit der Luft ist bedingt durch die Ionisierung der Luft, die Wiedervereinigungskonstante und die Ionenbeweglichkeit. Obige Gleichung können wir auch so aussprechen: Verschiebungsstrom + Leitungsstrom + Erdstrom + Zustrom muß gleich Null sein. Da gewöhnlich der Verschiebungsstrom klein gegen den Leitungsstrom und dieser wieder klein gegen den Zustrom ist, muß j_E und j_ε annähernd die gleiche Größe haben und, wenn es eine einwandfreie Methode gäbe, die Vertikalkomponenten der Erdströme zu messen, könnte j_ε gemäß obiger Gleichung aus

$$j_E, \ \frac{d\mathfrak{E}}{dt} \text{ und } \mathfrak{E}\lambda$$

ermittelt werden.

Umgekehrt kann die Gleichung als Differentialgleichung für $\mathfrak{E}$ aufgefaßt dazu verwendet werden, die zeitlichen Änderungen der elektrischen Feldstärke zu berechnen, wenn λ, j_ε, j_E als Funktionen der Zeit gegeben sind.

Aus dem soeben Dargelegten sieht man, daß das System der Bauerschen Ströme den Antrieb für den ganzen Elektrizitätshaushalt der Erde gibt, durch sie ist zunächst das System der Erdströme bedingt, dann mittelbar durch λ das elektrische Feld in der Atmosphäre. Man sieht auch, daß die gewöhnlichen luftelektrischen Vorgänge im Elektrizitätshaushalt der Erde eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Die Feld-

stärke wächst bis zu einem solchen Betrage an, daß der durch sie bedingte vertikale Leitungsstrom in Luft die Differenz der zu- und abströmenden Elektronenmengen gerade kompensiert.

Hiermit bin ich beim Schlusse angelangt. Überblicken wir die Entwicklung unserer Anschauungen über die Natur der elektrischen Vorgänge in der Atmosphäre etwa von dem Zeitpunkte an, wo Franz Exner mit seinen luftelektrischen Messungen begann, so sehen wir eine überraschende Fülle von Theorien, die eine nach der andern über Bord geworfen werden mußten, es wäre vermessen, anzunehmen, daß es der hier dargelegten anders gehen würde. Wir können aber zufrieden sein, wenn sie uns auf dem Wege zur Wahrheit ein Stück weiter gebracht hat.

IX. Literaturverzeichnis.

1) G. C. Simpson, A theory of the cause of atmospheric electricity. Nature **69**, 270, 1904.

2) G. C. Simpson, Atmospheric electricity. Nature **90**, 411—412, 1912; übersetzt in Met. Zeitschr. **30**, 235—237, 1913.

3) E. v. Schweidler u. K. W. F. Kohlrausch, Atmosphärische Elektrizität. Graetz' Handbuch, Bd. III, 1915.

4) E. v. Schweidler, Atmosphärische Elektrizität. Artikel in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften 1915.

5) W. F. G. Swann, On the origin and maintenance of the earth's charge I. Terr. Magn. **20**, 105—126, 1915.

6) G. C. Simpson, Some problems of atmospheric electricity. Monthly Weather Rev. **44**, 115—122, 1916.

7) W. F. G. Swann, On the origin of the earth's electric charge. Phys. Rev. (2) **9**, 555—557, 1917.

8) E. v. Schweidler, Über Versuche zum Nachweis einer Korpuskularstrahlung kosmischen Ursprungs. Wiener Ber. IIa, **127**, 515—533, 1918.

9) R. Seeliger, Die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung, das Grundproblem luftelektrischer Forschung. Ann. d. Phys. **62**, 464—481, 1920.

10) E. v. Schweidler, Die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung, das Grundproblem luftelektrischer Forschung. Ann. d. Phys. **63**, 726—738, 1920.

11) L. A. Bauer, On vertical electric currents and the relation between terrestrial magnetism and atmospheric electricity. Terr. Magn. **25**, 145—162, 1920.

12) K. Kähler, Die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung. Meteorolog. Zeitschr. **38**, 199—203, 1921.

13) W. F. G. Swann, The penetrating radiation and its bearing upon the earth's electric field (1921). Bull. Nat. Res. **17**, 54—77, 1922.

14) A. Wigand, Der vertikale Leitungsstrom in der Atmosphäre und die Erhaltung des elektrostatischen Erdfeldes. Physik. Zeitschr. **22**, 623—625, 1921.

15) A. Gockel, Elektrische Strömungen in der Atmosphäre. Rektoratsrede, Freiburg (Schweiz) 1921.

16) E. v. Schweidler, Über die Selbstaufladung korpuskularstrahlender Körper. Terr. Magn. **27**, 105—118, 1922.

17) W. F. G. Swann, Unsolved problems of cosmical physics. Franklin Journal Heft 4, 433—478, 1923.

18) W. F. G. Swann, The absence of ionisation by electrons with speeds comparable with that of light. Phil. Mag. (6) **47**, 306—319, 1924.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1924.

(Eingegangen 31. Oktober 1924.)

BESPRECHUNGEN.

P. Walden, Chemie der freien Radiale. 8°. X u. 351 S. mit 21 Abbildungen im Text. Leipzig, S. Hirzel. 1924. M. 9.—, geb. M. 11.—

Die Radikale der organischen Chemie sind schon ihrer geschichtlichen Begriffsbildung nach Analoga der anorganischen Elemente. Es sind aus mehreren Atomen verschiedener Elemente zusammengesetzte organische Reste, die wie Elemente sich untereinander und mit anderen Elementen und Atomgruppen verbinden können (z. B. Benzoyl = $C_7H_5O = B_z$; $(B_z)_2$ = Benzil; $B_z - H$ = Benzaldehyd, $B_z - Cl$ = Benzoylchlorid).

Das Interesse der heutigen Chemiker konzentriert sich auf diese Reste erst wieder, seit es der neueren Radikalforschung (zuerst Gomberg) gelungen ist, solche Radikale im freien Zustande zu isolieren (Triphenylmethyl). Diese sind dann dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen ein bestimmtes Element in einer in den organischen Verbindungen sonst nicht üblichen Wertigkeit auftritt, z. B. dreiwertiger Kohlenstoff, zweiwertiger Stickstoff, einwertiger Sauerstoff. Chemisch sind sie dadurch ausgezeichnet, daß sie äußerst reaktionsfähig sind.

Das vorliegende Buch von Walden führt den Leser in anschaulicher Weise in alle diese Dinge an Hand der geschichtlichen Entwicklung des Radikalbegriffs ein. Es bietet auch eine recht gute sachliche Übersicht über die Probleme, die die Radikalforschung bereits gelöst hat und die ihr noch zu lösen bleiben. Wenn auch das Buch in erster Linie für den Chemiker geschrieben ist, so wird sich doch auch der Physiker ein Bild machen können, was die Radikale für den Chemiker bedeuten. Als besonderer Vorteil des Buches darf bezeichnet werden, daß der Verfasser der physikalisch-chemischen Seite der Probleme eine besonders ausführliche Darstellung angedeihen läßt. Nicht glücklich scheint dagegen, auch die Ionen zu den Radikalen zu rechnen; denn vielleicht wird gerade dadurch dem Nichtchemiker das Verständnis für das Wesen der freien Radikale, die sich von den Ionen typisch unterscheiden, weil sie nicht geladen sind, erschwert.

St. Goldschmidt.

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie. 2. Teil, 3. verb. Aufl. (Sammlung Göschen Nr. 698.) kl. 8°. 143 S. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1924. G.-M. 1.25.

Das vorliegende Büchlein hat schon als erste Einführung in die physikalische Chemie bei den Studenten Verbreitung gefunden. Abgesehen von dem niedrigen Preis, verdankt es diesen Erfolg gewiß der übersichtlichen, ganz elementaren Darstellung.

Auch sachlich ist die Darstellung im allgemeinen durchaus einwandfrei. Auf kleinere Mängel, die in der nächsten Auflage verbessert werden könnten, sei hier aufmerksam gemacht. S. 110 wird gesagt, daß die photochemische Induktion wahrscheinlich von einer Spur Sauerstoff herrühre. Die Arbeiten von Chapman und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, daß die photochemische Induktion von der Sauerstoffhemmung verschieden ist und auf der Anwesenheit geringer Mengen Ammoniak beruht.

Der Abschnitt „Photochemische Gleichgewichte" kann in dem Anfänger, sowohl durch die Überschrift als auch durch seinen Inhalt, die Vorstellung erwecken, daß es sich hier tatsächlich um Gleichgewichte und nicht um stationäre Zustände handelt. Auch bei der Besprechung des radioaktiven Gleichgewichtes müßte auf den stationären Charakter dieses Zustandes hingewiesen werden.

Die Auswahl des Stoffes und die Ausführlichkeit, mit der die einzelnen Fragen behandelt werden, wird bei einem Buch so geringen Umfanges naturgemäß immer Ermessenssache sein. Der Leser sollte aber einerseits auf jedes wichtige Gebiet, wenigstens durch einen kurzen Hinweis, möglichst unter Angaben geeigneter Literatur aufmerksam gemacht werden, andererseits ist ein solcher Hinweis auch einer zu kurzen und daher unverständlichen Erörterung vorzuziehen. So müßten einerseits die Abnormitäten der starken Elektrolyte und die Theorie ihrer vollständigen Dissoziation Erwähnung finden, andererseits wäre die nur eine Druckseite umfassende Besprechung des Nernstschen Theorems durch einen derartigen Hinweis zu ersetzen.

H. v. Halban.

M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 8°. 257 S. m. 119 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1924. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Im vorliegenden Buch hat uns der bekannte schwedische Forscher eine in vorzüglichem Deutsch geschriebene, knappe und klare Darstellung des heute besonders interessierenden Gegenstandes geschenkt. Da der Autor selbst anerkannter Meister auf dem experimentellen Forschungsgebiet der Röntgenspektroskopie ist, so liegt in diesem Buch weit mehr vor als nur ein Referat der Arbeiten anderer.

Überall steht im Vordergrund die lebendige anschauliche und durch zahlreiche vorzügliche Abbildungen unterstützte Darstellung der eigenen berühmten technisch-experimentellen Methoden und Apparate, mit denen die schwedische Schule ihr ebenso umfangreiches wie an Präzision unerreichtes spektroskopisches Material gewann.

Der Experimentalphysiker wird aus diesen Darstellungen für eigene Arbeit reichste Anregung und Belehrung empfangen.

Zwei Kapitel enthalten in zahlreichen ausführlichen Tabellen die wohlgeordneten Ergebnisse der Wellenlängenmessungen in Emission und Absorption, darunter die neueren interessanten Messungen Lindhs.

Die Systematik und Theorie der Röntgenspektren wird in einem eignen Kapitel im Lichte der Gedanken Sommerfelds und Bohrs entwickelt, wobei der Verfasser sich, wie er im Vorwort bemerkt, hauptsächlich auf die direkten aus dem empirischen Material zu ziehenden Schlußfolgerungen beschränkt.

Die beiden letzten Kapitel bringen die Messungen am kontinuierlichen Spektrum und die β-Spektren de Broglies. Ein für den Praktiker wertvoller Anhang enthält Tabellen über Reflexionswinkel und Wellenlänge bei den gebräuchlichsten Kristallflächen.

Die Literatur ist bis Mitte 1923 berücksichtigt, so daß die neueren Messungen vom Compton-Effekt und die abnormale Reflexion Duanes nicht aufgenommen werden konnten.

Zuverlässig, genau und erschöpfend wie die Messungen des Verfassers sind auch alle Angaben in diesem vorzüglichen Werk; es bedeutet einen großen Mangel, es nicht zu besitzen.

E. Wagner.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Gustav Herglotz in gleicher Eigenschaft an der Universität Göttingen, der Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Walter Gerlach zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Tübingen, die Privatdozenten an der Universität Leipzig Dr. Willy Möbius (Physik) und Dr. Ludwig Schiller (Physik und Luftschiffahrt) zu nichtplanmäßigen außerordentlichen Professoren an derselben Universität, Professor Dr. A. Skita zum ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover (an Stelle von Geh. Regierungsrat Professor Dr. Rr. R. Behrend, der von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden wurde), der Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. H. Braune zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald Dr. Rudolf Pummerer in gleicher Eigenschaft an der Universität Erlangen (an Stelle von Geheimem Hofrat Professor Dr. Otto Fischer, der in den Ruhestand tritt), der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Professor Dr. Friedrich Paschen zum ord. Honorarprofessor der Physik an der Universität daselbst, Professor Dr. Stefan Minovici zum Professor für organische Chemie und für physikalische Chemie an der Universität Bukarest, J. T. Cockcroft M Sc zum Dozenten für Elektrochemie an der Technologischen Abteilung der Universität Manchester.

Gestorben: Der frühere Direktor der Sächsischen Landeswetterwarte Oberregierungsrat Professor Dr. Paul Schreiber, der ord. Professor der Chemie an der Universität Cambridge (England) Dr. George Downing Liveing, der Mitarbeiter von Frau Curie Chemiker Demenitroux, der frühere ord. Professor für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie an der Technischen Hochschule Aachen Geh. Regierungsrat Dr. Wilhelm Borchers.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 2. | 15. Januar 1925. Redaktionsschluß für No. 4 am 5. Februar 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie konzentrierterer wässeriger Lösungen starker Elektrolyte.

Von E. Hückel.

Inhaltsübersicht.

In einigen früheren Arbeiten wurde gezeigt[1]), daß das besondere Verhalten der wässerigen Lösungen starker Elektrolyte für nicht zu hohe Konzentrationen (etwa bis einige Zehntel Mol im Liter) auf Grund der Annahme der vollständigen Dissoziation quantitativ beschrieben werden kann unter Berücksichtigung der zwischen den Ionen wirksamen elektrischen (Coulombschen) Kräfte und der endlichen Ionengröße. Vom theoretischen Standpunkte aus beanspruchte dabei zunächst besonderes Interesse das Verhalten sehr verdünnter Elektrolytlösungen, da nach der Theorie ihr thermodynamisches Verhalten in der Grenze für kleine Konzentrationen lediglich durch die Wertigkeiten und Konzentrationen der Ionen bestimmt sein sollte, und die in dem theoretisch abgeleiteten „Grenzgesetz" auftretende Konstante neben den die Zusammensetzung der Lösung charakterisierenden Größen und universellen Konstanten die Dielektrizitätskonstante[1]) des Lösungsmittels als Maß für die in der Lösung auftretende Verminderung der Coulombschen Kräfte und die absolute Temperatur enthält.

An Versuchen amerikanischer Forscher über Gefrierpunktserniedrigungen wurde zunächst gezeigt (I), daß das Verhalten der starken Elektrolyte in der Tat mit abnehmender Konzen-

1) Wir zitieren im folgenden: I. P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I, Phys. Zeitschr. **24**, 185, 1923. II. Dieselben, Zur Theorie der Elektrolyte II, ebenda S. 305. III. P. Debye, Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte, ebenda **25**, 97, 1924. IV. O. Schärer, Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten, ebenda **25**, 145, 1924. V. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, 199, 1924. Vergl. ferner P. Debye, De moderne ontwikkeling van de elektrolyt-theorie, Hand. van het XIX. Nederlansch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden April 1923. P. Debye, Kinetische Theorie des osmotischen Druckes bei starken Elektrolyten. Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923. P. Debye, Over ionen en hun activiteit. Chem. Weekblad **20**, 562, 1923.

1) Im folgenden wollen wir für Dielektrizitätskonstante abkürzend D. K. schreiben.

tration diesem theoretisch gefolgerten Grenzgesetz zustrebt und das individuelle Verhalten verschiedener Ionen gleicher Wertigkeit mit abnehmender Konzentration immer mehr zurücktritt. Inzwischen wurde weiter von Brönsted und V. K. La Mer[1]) auf Grund von Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung sehr schwer löslicher Salze nachgewiesen, daß das von der Theorie geforderte Grenzgesetz sowohl in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung als auch im theoretischen Zahlenkoeffizienten den Tatsachen entspricht.

Es wurden ferner die Abweichungen vom Grenzgesetz diskutiert, welche mit wachsender Konzentration auftreten, und für diese eine erste Näherung erhalten durch Berücksichtigung der endlichen Ionenabmessungen, welche um so mehr ins Gewicht fallen müssen, je höher die Konzentration der Lösung wird, so daß die Berücksichtigung der Ionengröße einen ersten Schritt darstellt, um die individuellen Abweichungen verschiedener Ionen gleicher Wertigkeit vom Grenzgesetz zu erfassen. Zunächst an Hand der schon erwähnten Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen und später an dem ausgedehnten Material über Löslichkeitsbeeinflussung (IV) wurde gezeigt, daß die Einführung der „Ionendurchmesser", welche ein Maß für die Abstände darstellen, bis auf welche sich die Ionen in der Lösung einander nähern können, zur Darstellung jener Abweichungen für nicht zu hohe Konzentrationen geeignet ist[2]).

Jedoch erschien es sowohl vom theoretischen Standpunkt aus klar, daß diese Einführung der Ionendurchmesser eben nur einen ersten Schritt zur Erfassung des individuellen Verhaltens der verschiedenen Ionen bedeutet, als auch das experimentelle Material zeigt, daß für höhere Konzentrationen, bei welchen je nach der individuellen Natur des Elektrolyten das Verhalten mehr oder weniger ausgesprochen einen ganz andern Charakter annimmt, die Einführung der Ionendurchmesser zur Darstellung des Verhaltens nicht ausreicht. Zudem war es auffällig, daß schon bei kleineren Konzentrationen, bei welchen die Einführung der Ionendurchmesser bei passender Wahl ihrer Werte zur quantitativen Beschreibung des Verhaltens noch genügt, man den verschiedenen Ionen Durchmesser zuschreiben mußte, welche im Widerspruch zu dem stehen, was man nach der Stellung der Ionen im periodischen System der Elemente erwarten würde. So zeigt z. B. die Betrachtung der Chloride der Alkalimetalle, daß in der Reihe $LiCl$, $NaCl$, KCl, $CsCl$ die mittleren Ionendurchmesser, wie sie auf Grund der Abweichungen vom Grenzgesetz bestimmt werden vom $LiCl$ zum $CsCl$ abnehmen, während man der wirklichen Größe der Ionen entsprechend das umgekehrte Verhalten erwarten würde.

Das charakteristische Verhalten konzentrierterer Lösungen starker Elektrolyte kommt, um ein Erscheinungsgebiet herauszugreifen, z. B. sehr deutlich darin zum Ausdruck, daß die Werte des osmotischen Druckes, welche man bei vollständiger Dissoziation ohne Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen berechnen würde, nicht wie das bei kleineren Konzentrationen durchweg der Fall ist unterschritten werden, sondern überschritten werden können. Ob und in welchem Maße dieses letztere eintritt, ist dabei in viel höherem Maße individuell als jenes Verhalten bei kleineren Konzentrationen. Man ist gewohnt, dieses Verhalten auf die sogenannte „Hydratation", d. h. auf eine Bindung zwischen den gelösten Ionen und den Wassermolekülen zurückzuführen, indem man für die Erhöhung des osmotischen Drucks die durch die Bindung bedingte Konzentrationsverminderung des freien Wassers verantwortlich macht.

In der vorliegenden Arbeit soll im Ausbau von P. Debye herrührender Überlegungen und Rechnungen[1]) versucht werden, diesem besonderen Verhalten konzentrierterer Lösungen eine andere Deutung zu geben, indem die Berücksichtigung der elektrischen Kraftwirkungen nicht auf die rein Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen beschränkt, sondern auch Rücksicht genommen wird auf die Kräfte, welche zu diesem hinzukommen als Folge der Tatsache, daß die Lösung durch die in ihr vorhandenen Ionen in dielektrischer Hinsicht verändert wird. Im Laufe der folgenden Ausführungen wird es klar werden, in welchem Sinne dies gemeint ist, und inwieweit die hier versuchte Deutung mit der bisher üblichen im Zusammenhange steht.

Bei der Diskussion des experimentellen Materials wollen wir uns dabei in dieser Arbeit auf diejenigen Messungen beschränken, welche die elektromotorischen Kräfte galvanischer Zellen betreffen. Für diese besteht nämlich der Vorteil, daß die Konzentrationsabhängigkeit des thermo-

1) J. N. Brönsted u. V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555, 1924.

2) Auf gewisse Besonderheiten in einigen Fällen, in welchen die Werte der Ionendurchmesser als sehr klein oder sogar als negativ angenommen werden mußten, um in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen zu sein, gehen wir hier nicht ein.

1) Zuerst vorgetragen von P. Debye in Züricher Vorlesungen über „Theorie der Elektrolyte", Wintersemester 1923/24. Ferner Vortrag des Verfassers auf der 29. Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Göttingen, Mai 1924 (beides ungedruckt). Einige qualitative Überlegungen in diesem Sinne finden sich bereits in I, III und V.

dynamischen Verhaltens bei konstanter Temperatur untersucht werden kann, während z. B. bei der Gefrierpunktserniedrigung mit einer Änderung der Konzentration auch eine Änderung der Temperatur verknüpft ist. Wir können dabei zugleich Gelegenheit nehmen, auch auf diesem Erscheinungsgebiet nochmals das von der Theorie für kleine Konzentrationen geforderte Verhalten zu bestätigen. Messungen über Dampfdruckerniedrigungen wären zur Untersuchung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen ebenfalls geeignet und leichter zu behandeln als die Gefrierpunktserniedrigung. Indessen erreichen für kleinere Konzentrationen die vorliegenden Messungen von Dampfdruckerniedrigungen nicht die Genauigkeit der Potentialmessungen. Zudem ist es nicht unsere Absicht in dieser Arbeit das gesamte Material zu diskutieren, sondern mehr den Versuch für eine Theorie konzentrierterer Lösungen starker Elektrolyte zu geben; eine Diskussion auch jenen Materials sei späteren Untersuchungen vorbehalten.

I. Teil. Theorie.

§ 1. Ideale und reale Lösungen; Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten.

Bevor wir auf die speziellen Überlegungen und Rechnungen eingehen, welche eine Theorie des Verhaltens der Elektrolytlösungen liefern sollen, erscheint es nützlich, zur Erleichterung der späteren Darstellung nochmals ganz kurz die thermodynamischen Grundlagen zusammenzufassen, welche unabhängig von jeder speziellen molekulartheoretischen Vorstellung für eine Lösung Gültigkeit haben. Wir schließen uns dabei der von P. Debye gegebenen Darstellungs- und Bezeichnungsweise (III) an.

Unter einer idealen Lösung verstehen wir eine solche Lösung, deren Energie $\overline{U}$ und Volumen $\overline{V}$ sich für alle Konzentrationen als lineare Funktionen der Molekülzahlen darstellen lassen, für die also gilt[1]):

$$\overline{U}=\sum_i u_i N_i \tag{1}$$

$$\overline{V}=\sum_i v_i N_i \tag{2}$$

(N_i-Molekülzahlen der Molekül- (oder Ionen-) sorten i; u_i, v_i Energien bzw. Volumina, welche nur von den äußern Variabeln, z. B. Druck p und Temperatur T, nicht aber von den Molekülzahlen oder ihren Verhältnissen abhängen.)

Sei

$$\overline{Z}=\overline{U}-T\overline{S}+p\overline{V}, \tag{3}$$

das Gibbsche thermodynamische Potential der idealen Lösung ($\overline{S}$ Entropie), dann hat dieses die Form[1])

$$\overline{Z}=\sum_i N_i\zeta_i+kT\sum_i N_i\log c_i \tag{4}$$

wobei die ζ_i Energien sind, welche nur von Druck und Temperatur, nicht aber von den Molekülzahlen und auch nicht von deren Verhältnissen abhängen, und

$$c_i=\frac{N_i}{\sum_i N_i} \tag{5}$$

die Molenbrüche bedeuten; $k = 1{,}371\cdot 10^{-16}$ erg ist die Boltzmannsche Konstante.

Für alle Gleichgewichte kommt es darauf an, die Änderungen zu untersuchen, welche $\overline{Z}$ bei einer bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen (virtuellen) Änderung der Molekülzahlen erfährt. Bezeichnen wir eine solche Änderung mit δ, so wird[2]):

$$\delta\overline{Z}=\sum_i\frac{\partial\overline{Z}}{\partial N_i}\delta N_i=\sum_i(\zeta_i+kT\log c_i)\,\delta N_i, \tag{6}$$

oder

$$\delta\overline{Z}=\sum_i\overline{\mu}_i\,\delta N_i \tag{7}$$

mit den „chemischen Potentialen"

$$\overline{\mu}_i=\frac{\partial\overline{Z}}{\partial N_i}=\zeta_i+kT\log c_i. \tag{8}$$

$\overline{Z}$ selbst kann auch geschrieben werden

$$\overline{Z}=\sum_i N_i\frac{\partial Z}{\partial N_i}=\sum_i N_i\overline{\mu}_i. \tag{9}$$

Während für eine unendlich verdünnte Lösung (d. h. eine Lösung, in welcher die Anzahl der Moleküle einer Sorte, die aller übrigen Sorten unendlich überwiegt) die linearen Ansätze (1) und (2) für die Energie und das Volumen, und damit der Ausdruck (4) für das thermodynamische Potential immer gelten, werden für eine reale (wirkliche) Lösung endlicher Konzentration jene beiden Ansätze nicht mehr zutreffen, und infolgedessen auch der Ausdruck für das thermodynamische Potential Z der realen Lösung sich von dem der idealen Lösung unterscheiden. Von vornherein kann man nur sagen, daß das Z der realen Lösung eine homogene Funktion ersten Grades in den

1) Der lineare Ansatz für das Volumen bedeutet physikalisch, daß bei einer Verdünnung der Lösung keine Volumänderung stattfindet, nicht aber etwa, daß bei der Auflösung eines festen Bestandteiles keine Volumänderung aufträte. Die Größen v_i für das Gelöste (oder wenigstens ihre Summen) können aus der Dichte der Lösung berechnet werden.

1) S. z. B. M. Planck, Thermodynamik.

2) Weil wegen $\sum_i c_i = 1$ ist: $\sum_k N_k\frac{\partial\log c_k}{\partial N_i}=0$.

Molekülzahlen sein muß[1]), da bei einer im gleichen Verhältnis vorgenommenen Vermehrung aller Molekülzahlen sich auch Z selber in diesem Verhältnis vermehren muß. Es gilt also:

$$Z = \sum_i N_i \lambda_i \tag{10}$$

wobei die λ_i Funktionen von p, T und den Konzentrationen c_i sind, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen.

Da nun bei den zu untersuchenden Lösungen die Anzahl der Moleküle einer Sorte (der als Lösungsmittel bezeichneten) die der übrigen Sorten (des Gelösten) immer noch stark überwiegt, und der lineare Ansatz (1) und (2) für $\overline{U}$ und $\overline{V}$ und damit der Ausdruck (4) für $\overline{Z}$ für unendliche Verdünnung streng richtig ist, so wird es zweckmäßig sein, das Verhalten der realen Lösung mit dem der idealen zu vergleichen; setzt man also:

$$Z = \overline{Z} + W, \tag{11}$$

wo W den Unterschied der thermodynamischen Potentiale von idealer und realer Lösung angibt, so muß W die Form haben:

$$W = \sum_i N_i w_i \tag{12}$$

wobei die w_i Energien sind, welche außer von p und T von den Konzentrationen, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen. Führt man statt der w_i die von Debye als „Aktivitätspotentiale" bezeichneten Größen

$$h_i = e^{\frac{w_i}{kT}} \tag{13}$$

oder

$$w_i = kT \log h_i \tag{13a}$$

ein, so kann W auch geschrieben werden:

$$W = kT \sum_i N_i \log h_i, \tag{14}$$

und nach (4) und (11):

$$Z = \sum_i N_i(\zeta_i + kT \log c_i h_i). \tag{14a}$$

Die Änderung δZ, welche das Z der wirklichen Lösung bei einer bei konstantem p, T vorgenommenen Änderung der Molekülzahlen erfährt, wird

$$\delta Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial N_i} + \frac{\partial W}{\partial N_i} \right) \delta N_i;$$

oder

$$\delta Z = \sum_i \Big(\zeta_i + kT \log c_i + kT \Big[\log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \Big] \Big) \delta N_i.$$

1) S. z. B. M. Planck, Thermodynamik.

Führt man die „Aktivitätskoeffizienten" ein gemäß

$$\left.\begin{aligned} \log f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N_i} &= \frac{1}{kT} \Big(w_i + \sum_j N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i} \Big) \\ &= \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

so kann δZ auch geschrieben werden:

$$\delta Z = \sum_i (\zeta_i + kT \log c_i f_i) \delta N_i \tag{17}$$

mit den chemischen Potentialen

$$\mu_i = \frac{\partial Z}{\partial N_i} = \overline{\mu}_i + kT \log f_i = \zeta_i + kT \log c_i f_i$$

(vgl. (8)). Das δZ und die μ_i der realen Lösung unterscheiden sich also von den entsprechenden Größen der idealen Lösung dadurch, daß alle Konzentrationen mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten multipliziert erscheinen. Dabei hängt nach (16) und (12) jeder Aktivitätskoeffizient von den Konzentrationen aller übrigen Molekülsorten ab.

Es mag hier noch eine Bemerkung Platz finden, welche den Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten und den Aktivitätspotentialen näher beleuchtet. Da Z eine homogene Funktion ersten Grades in den Molekülzahlen sein muß, so kann Z selbst auch geschrieben werden:

$$Z = \sum_i N_i \frac{\partial Z}{\partial N_1} = \sum_i N_i (\zeta_i + kT \log c_i f_i) \tag{18}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit (14a), so sieht man, daß notwendigerweise

$$\sum_i N_i \log h_i = \sum_i N_i \log f_i$$

sein muß, oder nach (16):

$$\sum_i \sum_j N_i N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} = 0.$$

Es kann und wird sich also das einzelne f_i von dem entsprechenden h_i unterscheiden, insgesamt aber muß

$$\sum_i N_i (\log h_i - \log f_i)$$

verschwinden. Für die Wahl der einzelnen h_i ist also eine gewisse Freiheit vorhanden. Vom allgemeinen Standpunkte aus erschiene es mithin unrationell, neben den f_i noch die h_i einzuführen. Da aber die Art und Weise, wie man auf einem einfachen Wege über die h_i zur Bestimmung der f_i gelangt, für die h_i bestimmte Einzelwerte liefert, ziehen wir es vor, die h_i beizubehalten.

§ 2. Stellungnahme zur Frage nach der Existenz chemischer Ionenhydrate.

Die erste Frage, welche bei der Behandlung der Elektrolytlösungen auftritt, und von deren

Beantwortung alles weitere abhängt, muß nach dem Vorangehenden die Frage nach den in der Lösung vorkommenden Molekül- und Ionensorten sein. Hierauf kann man von vornherein keine sichere Antwort geben. Deshalb kann man nur so verfahren, daß man darüber bestimmte Annahmen macht, die vielleicht aus anderen Gründen (chemischen oder optischen) nahegelegt werden können, aus diesen Annahmen Folgerungen zieht und zusieht wie sich diese an der Erfahrung bewähren. In diesem Sinne wurde für die starken Elektrolyte die Annahme der vollständigen Dissoziation zugrunde gelegt und bestätigt. Man kann den Sachverhalt auch umgekehrt ansehen und folgendermaßen sagen: Man nehme an, es gäbe vollständig dissoziierte Elektrolyte und leite auf Grund theoretischer Überlegungen ab, wie sich solche verhalten müssen. Dann stellt man fest, daß es Elektrolyte gibt, welche diesem Verhalten entsprechen; für diese wird man also nunmehr vollständige Dissoziation annehmen. Es sind das diejenigen Elektrolyte, die man als starke bezeichnet hat.

Die Frage nach den in der Lösung vorhandenen Molekül- und Ionensorten ist aber mit der Beantwortung der Frage, ob teilweise oder vollständig dissoziiert, noch nicht erledigt. Sieht man doch vom Standpunkte der üblichen Anschauungen aus die Ionen als „hydratisiert" (oder in nicht wässerigen Lösungsmitteln als „solvatisiert") an, und versteht unter dieser „Hydratation" eine Bindung von Wassermolekülen durch die Ionen. Dabei wird die Art und Weise dieser Bindung nicht immer näher präzisiert; sie wird oft als chemische Bindung, oft als eine Bindung aufgefaßt, welche durch andere als chemische (elektrische) Kräfte bedingt wird.

Betrachtet man die Bindung als eine chemische, so heißt das, man nimmt die Existenz neuer Ionensorten (Verbindungen der Ionen mit einem oder mehreren Wassermolekülen) in der Lösung an, und das hat für die Beurteilung und Deutung des thermodynamischen Verhaltens der Lösung gewisse Konsequenzen, welche einmal darin bestehen, daß die aus der Menge des in Lösung gebrachten Salzes berechneten Konzentrationen (Molenbrüche) kleiner sind als die der hydratisierten Ionen, weil die Zahl der freien Wassermoleküle durch die Hydratation vermindert wird (Biltz, Jones); dann muß aber ihre Existenz auch noch in anderer Weise eine Rolle spielen in solchen Fällen, bei denen es sich um Gleichgewichte zwischen der Lösung und einer Phase handelt, in welcher die Ionen im unhydratisierten Zustand enthalten sind, wie z. B. bei einer Metallelektrode (Bjerrum[1])). Denn beim Übertritt aus der Lösung in die andere Phase muß das Ion „dehydratisiert" werden, und die Dehydratisierungsarbeit hängt von der Zusammensetzung der Lösung (genauer der Aktivität des Wassers) ab (s. § 3). Unter Berücksichtigung beider Umstände hat Bjerrum versucht, die Anzahl der von den verschiedenen Ionen gebundenen Wassermoleküle näherungsweise zu berechnen. Dieser Berechnung legte er allerdings die Annahme zugrunde, daß der log des Aktivitätskoeffizienten eines unhydratisierten Ions für den ganzen in Betracht kommenden Konzentrationsbereich proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration gesetzt werden könne. Diese Annahme läßt sich nicht aufrecht erhalten und deshalb können wir — abgesehen von den besonderen Einflüssen der elektrischen Kräfte, welche bei höheren Konzentrationen zu berücksichtigen sind — den von Bjerrum angegebenen Zahlen keine reelle Bedeutung beimessen.

Der Ansicht von der Existenz chemischer Ionenhydrate (wobei es für eine Ionensorte noch verschieden stark hydratisierte, d. h. mit verschieden viel Wassermolekülen verbundene Ionen geben kann) läßt sich die andere Ansicht gegenüberstellen: es gibt in der Lösung überhaupt keine chemischen Verbindungen zwischen den Ionen und den Wassermolekülen, sondern ihre Existenz wird nur vorgetäuscht durch Kraftwirkungen nicht chemischer (elektrischer) Natur zwischen den Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels bzw. zwischen den Ionen im Lösungsmittel untereinander. Man erkennt die Analogie zwischen den Fragestellungen: teilweise oder völlig dissoziiert einerseits, und hydratisiert oder nicht hydratisiert andrerseits. Wie auf die erste Frage keine allgemeine Antwort gegeben werden kann, sondern die Entscheidung von Fall zu Fall getroffen werden muß (und im Falle der starken Elektrolyte zugunsten der vollständigen Dissoziation ausfällt), so wird man es von vornherein als wahrscheinlich ansehen, auch im zweiten Fall keine generelle Entscheidung für die eine oder die andere Möglichkeit treffen zu können. Auch hier wird man erwarten, daß es ebensowohl Ionen geben kann, welche Hydrate bilden, wie solche, die dies nicht tun. In einem bestimmten Falle wird eine Entscheidung jedenfalls nur möglich sein auf Grund einer eingehenden theoretischen Untersuchung der Konsequenzen der einen oder andern der beiden Annahmen und der Konfrontierung der Ergebnisse dieser Untersuchung mit dem Experiment. Die Verhältnisse liegen hier aber wesentlich komplizierter als im Falle der Beantwortung der Frage völlig oder teilweise dissoziiert. Denn während die letztere

1) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **109**, 275, 1920.

Frage nach der entwickelten Theorie entschieden werden kann auf Grund des charakteristischen Verhaltens bei kleinen Konzentrationen, in welchem nach der Theorie das individuelle Verhalten bei vollständig dissoziierten Elektrolyten zurücktritt und nur die Wertigkeiten der Ionen maßgebend werden, kann zu einer Untersuchung der Frage nach der Hydratation der Ionen nur das Verhalten bei höheren Konzentrationen dienen, und für dieses muß man eine ganze Reihe von Einflüssen als mitbestimmend ansehen, welche ihrer Individualität wegen viel ungenauer bekannt und auch theoretisch schwieriger zu fassen sind.

Wird man so wohl auch noch nicht hoffen, in jedem Falle eine präzise Antwort auf die Frage hydratisiert oder unhydratisiert geben zu können, so darf man sich doch zunächst die Aufgabe stellen, zu versuchen, theoretisch diejenigen Einflüsse zu fassen und zu berechnen, welche außer der eventuellen Existenz chemischer Ionenhydrate für das Verhalten konzentrierterer Lösungen von maßgebendem Einfluß sein müssen, und von dem Ergebnis eine Anbahnung der Klärung jener Frage erhoffen. Dabei wird man naturgemäß zunächst so vorgehen, daß man von der Annahme der chemischen Hydratation ganz absieht, um die andern Einflüsse in reiner Form zu erhalten. In diesem Sinne sind die folgenden Überlegungen und Rechnungen aufzufassen, welche sich auf das Verhalten konzentrierterer Lösungen beziehen. Um das Ergebnis der Untersuchungen vorweg zu nehmen, scheint es, daß wenigstens in vielen Fällen bei den starken Elektrolyten der wirklichen Hydratation lange nicht die Rolle zukommt, die man ihr sonst vielfach zuzuschreiben geneigt ist, sondern die Erscheinungen im wesentlichen durch die Berücksichtigung elektrischer Kräfte ihre Deutung finden. Welcher Art diese Kräfte sind und in welcher Weise sie wirken, wird in den späteren Ausführungen dieser Arbeit ausführlicher behandelt werden.

§ 3. Allgemeines über Elektrodenpotentiale und ihre Verwendung zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten.

In eine Elektrolytlösung sei eine Elektrode I eingetaucht, welche in bezug auf ein in der Lösung enthaltenes Ion, das wir durch den Index k charakterisieren wollen und das z_k wertig sei (z_k mit Vorzeichen), reversibel ist. Gefragt werde nach der Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Potentials Ψ_I, welches die Elektrode I gegen die Lösung annimmt. Diese Frage kann unter Anwendung des thermodynamischen Potentials bekanntlich folgendermaßen beantwortet werden.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Elektrode und Lösung lautet: Bei einer unter konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen (virtuellen) Überführung eines Ions der Sorte k aus der Lösung in die Elektrode muß die Variation des gesamten thermodynamischen Potentials plus der zur Überführung notwendigen elektrischen Arbeit verschwinden. Ist Z das thermodynamische Potential der Lösung, Z' das der Elektrode und δA_e die bei der Überführung zu leistende elektrische Arbeit, so muß also gelten:

$$\delta Z + \delta Z' + \delta A_e = 0. \qquad (19)$$

Nun ist zunächst für den Übergang eines Ions der Sorte k aus der Lösung in die Elektrode:

$$\delta Z = -\frac{\partial Z}{\partial N_k} = -(\zeta_k + kT \log c_k f_k).$$

Ferner kann das thermodynamische Potential Z' der Elektrode geschrieben werden:

$$Z' = \mu_k' N_k' + \cdots,$$

wo N_k' die Anzahl Ionen der Sorte k und μ_k' ihr chemisches Potential in der Elektrode ist, und die Punkte andeuten sollen, daß in der Elektrode noch weitere Molekül- oder Ionensorten vorhanden sind; die Änderung von Z' bei dem Übergang wird also:

$$\delta Z' = \frac{\partial Z'}{\partial N_k'} = \mu_k'.$$

Schließlich ist die zur Überführung notwendige elektrische Arbeit:

$$\delta A_e = \Psi_I \varepsilon z_k,$$

da Ψ_I die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung und εz_k die überführte Ladung ist ($\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., elektrisches Elementarquantum). Also folgt aus der Gleichgewichtsbedingung (19):

$$\Psi_I = \frac{\zeta_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log c_k f_k. \qquad (20)$$

ζ_k hängt nicht von den Konzentrationen ab, sondern nur von Druck und Temperatur. μ_k', das chemische Potential der Ionensorte k in der Elektrode, ist allgemein noch abhängig von den Konzentrationen der Ionen- und Molekülsorten in der Elektrode. Nimmt man aber, wie das z. B. im Falle einer Metall- oder Salzelektrode berechtigt ist, an, die Beschaffenheit der Elektrode sei durch Druck und Temperatur vollständig bestimmt, oder sorgt man z. B. bei Amalgamelektroden durch Konstanthalten der Amalgamkonzentration dafür, daß dieses der Fall ist, dann ist auch μ_k' nur von Druck und Temperatur abhängig, und es kann gesetzt werden

$$\frac{\zeta_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} = \Psi_I^0 \qquad (20a)$$

wobei Ψ_l^0 ein Potential ist, das bei gegebener Elektrode, gegebenem Lösungsmittel und gegebenem Ion k nur von Druck und Temperatur abhängt[1]). Dann wird also (20):

$$\Psi_l = \Psi_l^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log c_k f_k . \qquad (20b)$$

Diese Formel für das Potential der Elektrode gilt ganz allgemein, wenn unter c_k der Molenbruch derjenigen Ionensorte verstanden wird, welche in der Elektrode vorhanden ist; eine Schwierigkeit ihrer Anwendung zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten besteht aber darin, daß im allgemeinen der Molenbruch c_k nicht bekannt ist. Hat man es jedoch mit einer Elektrolytlösung zu tun, in der alles vollständig dissoziiert ist, und in der die Ionen keine Hydrate bilden, dann kann man natürlich leicht die c_k-Konzentration durch die üblichen der Messung direkt zugänglichen Konzentrationen ausdrücken[2]).

Für das Spätere ist es nützlich die Zusammenhänge anzugeben, welche für diese Umrechnungen gelten. Ist V das Volumen, ϱ die Dichte der Lösung, und sind N_i die Anzahlen der in der Lösung vorhandenen Teilchensorten i ($i = 0$ Lösungsmittel, $i = 1 \ldots s$ Gelöstes) also N_i/N ($\mathsf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl), die Anzahlen der in der Lösung vorhandenen Mole der Teilchensorte i und schließlich M_i die entsprechenden Molekulargewichte, dann sind definitionsgemäß:

Die Molenbrüche:

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i} = \frac{N_i/\mathsf{N}}{N_0/\mathsf{N} + \sum_{i=1}^{s} N_i/\mathsf{N}} . \qquad (21)$$

Die Konzentrationen γ_i in Mol pro Liter Lösung:

$$\gamma_i = \frac{N_i}{\mathsf{N} V} \cdot 1000 ; \qquad (22)$$

Die Konzentrationen γ_i' in Mol pro 1000 g Lösungsmittel:

$$\gamma_i' = \frac{N_i}{N_0 M_0} \cdot 1000 = \frac{N_i/\mathsf{N}}{N_0 M_0/\mathsf{N}} \cdot 1000 . \qquad (23)$$

Die Dichte ϱ:

$$\varrho = \frac{N_0 M_0/\mathsf{N} + \sum_{i=1}^{s} N_i M_i/\mathsf{N}}{V} . \qquad (24)$$

Daraus ergaben sich leicht folgende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Konzentrationen:

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i' \varrho}{1 + \sum_{i=1}^{s} \frac{M_i \gamma_i'}{1000}} ; \qquad (25)$$

$$\gamma_i' = \frac{\gamma_i}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} \frac{M_i \gamma_i}{1000}} ; \qquad (26)$$

$$c_i = M_0 \frac{\gamma_i}{1000} \frac{1}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} (M_i - M_0) \frac{\gamma_i}{1000}} ; \qquad (27a)$$

$$c_i = M_0 \frac{\gamma_i'}{1000} \frac{1}{1 + M_0 \sum_{i=1}^{s} \frac{\gamma_i'}{1000}} . \qquad (27b)$$

Die angegebenen Zusammenhänge (21) bis (27b) gelten ganz allgemein, auch für nicht vollständig dissoziierte Elektrolyte und bei Existenz von Hydraten; man muß nur die Größen c_i, γ_i, γ_i', M_i auf die in der Lösung wirklich vorhandenen Molekül- und Ionensorten beziehen. Im Falle vollständig dissoziierter Elektrolyte und nicht hydratisierter Ionen sind dabei die γ_i, γ_i' und M_i direkt die Größen wie man sie aus der Menge und chemischen Zusammensetzung des aufgelösten Salzes (oder der Salze) errechnet. Sind aber die Ionen eines vollständig dissoziierten Elektrolyten hydratisiert, dann ist zu bedenken, daß durch die Hydratation die Anzahl der freien Wassermoleküle vermindert wird und die Molekulargewichte der hydratisierten Ionen andere (größere) sind als die der unhydratisierten. Eine weitere Komplikation kann dadurch eintreten, daß ein Ion verschiedene Hydrate zu bilden vermag. Wir verzichten jedoch darauf, die bei Hydratation der Ionen eintretenden Verhältnisse näher zu diskutieren, da wir im folgenden stets die Annahme zugrunde legen werden, daß in der Lösung keine Hydrate vorhanden sind. Nur beim Wasserstoffion, für welches Fajans[1]) auf Grund ganz anderer Überlegungen die Existenz eines Hydrates H_3O^+ wahrscheinlich gemacht hat, werden wir den Einfluß dieser Hydratation untersuchen.

Bei der Deutung der Formel (20b) für das Potential der Elektrode ist im Falle hydratisierter Ionen noch ein Punkt zu beachten, der nach dem Vorangehenden eigentlich selbstverständlich ist, aber lange nicht berücksichtigt wurde, und auf den Bjerrum[2]) hingewiesen hat. Es wurde oben bemerkt, daß in jener

1) Dieses Potential enthält den Nernstschen „Lösungsdruck".

2) Genau genommen muß man hierfür auch noch voraussetzen, daß die Moleküle des Lösungsmittels sich nicht chemisch zu Assoziationsmolekülen verbinden. Indessen kann ein solcher Einfluß, wie man sich unschwer überzeugt, nur eine verhältnismäßig recht geringe Rolle spielen, und wir werden deshalb ganz von ihm absehen.

1) K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1, 1924.

2) N. Bjerrum, l. c. S. 97; vgl. auch Zeitschr. phys. Chem. **104**, 406, 1923.

Formel unter c_k bzw. f_k die Konzentration bzw. der Aktivitätskoeffizient desjenigen Ions zu verstehen ist, welches in der Elektrode vorhanden ist; dieses ist aber das unhydratisierte Ion. Ist das Ion in der Lösung hydratisiert, so darf man also in (20b) unter c_k und f_k nicht die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten des hydratisierten Ions verstehen. Will man in die Formel für das Potential die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten des hydratisierten Ions einführen, so muß man bedenken, daß zwischen hydratisierten und unhydratisierten Ionen in der Lösung ein Gleichgewicht besteht, welches durch das (verallgemeinerte) Massenwirkungsgesetz geregelt wird. Nimmt man an, das Ion bilde nur ein einziges, m-faches Hydrat, und nennt man die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten dieses Hydrats c_k^*, bzw. f_k^*, so gilt für dieses Gleichgewicht:

$$\frac{c_k f_k \cdot (c_0 f_0)^m}{c_k^* f_k^*} = K_m \text{ oder } c_k f_k = K_m \frac{c_k^* f_k^*}{(c_0 f_0)^m},$$

wobei K_m die für den Zerfall des hydratisierten Ions in ein unhydratisiertes Ion und in m Moleküle Wasser maßgebende Gleichgewichtskonstante ist. Daraus folgt für das Potential der Elektrode nach (20b):

$$\Psi_l = \Psi_l^{0*} + \frac{kT}{z_k \varepsilon} \left\{ \log c_k^* f_k^* - m \log c_0 f_0 \right\}, \quad (28)$$

wobei[1])

$$\Psi_l^{0*} = \Psi_l^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log K_m. \quad (28a)$$

Will man also aus Potentialmessungen auf die Aktivitätskoeffizienten hydratisierter Ionen schließen, so hat man zu berücksichtigen, daß die Aktivität $c_0 f_0$ des Wassers eine Rolle spielt. Es rührt dies daher, daß zum Übertritt eines Ions aus der Lösung in die Elektrode das Ion von den mit ihm verbundenen Wassermolekülen befreit werden muß, und die dazu notwendige Arbeit von der Aktivität des Wassers abhängig ist.

In allen thermodynamischen Gesetzen treten als maßgebende Konzentrationen ursprünglich die Molenbrüche c_i auf, und die im bisherigen benutzten Aktivitätskoeffizienten können als die Faktoren definiert werden, mit denen diese Konzentrationen zu multiplizieren sind, damit die für die idealen Lösungen gültigen Gesetze für die realen Lösungen Gültigkeit erhalten. Wir wollen deshalb diese, mit f_i bezeichneten, Aktivitätskoeffizienten „rationelle Aktivitätskoeffizienten" nennen. Will man die Gesetze in den praktisch gebräuchlichen Konzentrationen γ_i oder γ_i' schreiben, so hat man also die c_i-Konzentrationen durch jene auszudrücken. Da nun für verdünntere Lösungen die in den drei verschiedenen Weisen gemessenen Konzentrationen näherungsweise einander proportional sind, und es meist nur auf die Verhältnisse der Konzentrationen ankommt (oder eine Konstante auftritt, in die man den Proportionalitätsfaktor einbeziehen kann, wie hier bei einem Potential der Elektrode), so wird in der Praxis für gewöhnlich so verfahren, daß man in die thermodynamischen Gesetze statt der c_i gleich die γ_i bzw. γ_i' einsetzt und als Aktivitätskoeffizienten diejenigen Faktoren definiert, mit welchen die γ_i bzw. γ_i' multipliziert werden müssen, damit die eigentlich die c_i enthaltenden Gesetze für die γ_i bzw. γ_i' gültig werden. Wir wollen diese Aktivitätskoeffizienten „praktische Aktivitätskoeffizienten" nennen[1]) und mit φ_i bzw. φ_i' bezeichnen. Es ist klar, daß diese dann nicht nur die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen messen, sondern gleichzeitig die Umrechnung der c_i in die γ_i bzw. γ_i' enthalten. Bei einer genaueren Untersuchung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen wird man dies natürlich beachten müssen. Die Zusammenhänge zwischen den praktischen und rationellen Aktivitätskoeffizienten ergeben sich unmittelbar aus den Zusammenhängen für die Konzentrationen, denn es muß gelten:

$$c_i f_i = \gamma_i \varphi_i = \gamma_i' \varphi_i';$$

also folgt aus (27a):

$$\varphi_i = f_i \frac{M_0}{1000} \frac{1}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} (M_i - M_0) \frac{\gamma_i}{1000}}, \quad (29)$$

und aus (27b):

$$\varphi_i' = f_i \frac{M_0}{1000} \frac{1}{1 + M_0 \sum_{i=1}^{s} \frac{\gamma_i'}{1000}}. \quad (29a)$$

Nun kann man die Aktivitätskoeffizienten immer nur als bis auf einen konstanten (d. h. konzentrationsunabhängigen) Faktor bestimmt ansehen, denn den log eines konstanten Faktors kann man immer in das entsprechende ζ_i einbeziehen. Normiert man die φ_i und φ_i' so, daß sie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen des Gelösten den f_i gleich werden, dann kann man für die so normierten φ_i bzw. φ_i' auch schreiben:

1 Es ist $\log K_m = (\zeta_k^* - \zeta_k - m\zeta_0)/kT$, wobei ζ_k^* der konzentrationsunabhängige Anteil des chemischen Potentials des hydratisierten Ions ist; und somit nach (20a): $\Psi_l^{0*} = (\zeta_k^* - m\zeta_0 + \mu_k')/kT$.

1) Die φ_i sind von Brönsted „stöchiometrische Aktivitätskoeffizienten" genannt worden.

$$\varphi_i = f_i \frac{1}{\frac{\varrho}{\varrho_0} + \frac{1}{\varrho_0} \sum_{i=1}^{s} (M_i - M_0) \frac{\gamma_i}{1000}}, \qquad (30)$$

wobei ϱ_0 die Dichte des reinen Lösungsmittel ist, bzw.:

$$\varphi_i' = f_i \frac{1}{1 + M_0 \sum_{i=1}^{s} \frac{\gamma_i'}{1000}}. \qquad (30a)$$

Dabei sind die f_i von vornherein normiert, daß sie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen gleich 1 werden, da hierfür die Lösung ideal wird, also werden die so normierten φ_i bzw. φ_i' in der Grenze für verschwindende Konzentrationen ebenfalls gleich 1.

Im Vorangehenden war immer die Rede von dem Potential Ψ_I einer Elektrode I gegen die Lösung. Bekanntlich ist es nun nicht möglich, ein solches einzelnes Potential mit genügender Genauigkeit zu messen, sondern nur die Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Elektroden. Die denkbar einfachste Anordnung ist die, bei welcher eine zweite, in bezug auf ein anderes in der Lösung vorhandenes Ion, das durch den Index l charakterisiert und z_l wertig sei, reversible Elektrode II in die Lösung eingetaucht ist. Dann gilt für das Potential dieser Elektrode gegen die Lösung:

$$\Psi_{II} = \Psi_{II}^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_l} \log c_l f_l,$$

mit

$$\Psi_{II}^0 = \frac{\zeta_l - \mu'_l}{\varepsilon z_l}$$

und für die Potentialdifferenz Ψ der ersten gegen die zweite Elektrode, die „elektromotorische Kraft der Zelle":

$$\Psi = \Psi_I - \Psi_{II} = \Psi_0 + \frac{kT}{\varepsilon} \left\{ \frac{1}{z_k} \log c_k f_k - \frac{1}{z_l} \log c_l f_l \right\} \qquad (31)$$

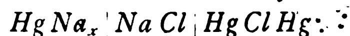
mit

$$\Psi_0 = \Psi_I^0 - \Psi_{II}^0.$$

Die Potentialmessung kann also nicht dazu verwendet werden, einzelne Aktivitätskoeffizienten zu messen, sondern nur Kombinationen von solchen. Eine angenäherte Bestimmung von Einzelaktivitäten wird allerdings ermöglicht durch Heranziehung von Messungen mit Konzentrationszellen, bei denen man das Diffusionspotential durch geeignete Maßnahmen weitgehend eliminieren kann. Indessen haftet diesen Messungen, bei denen es sich eben um kein thermodynamisches Gleichgewicht handelt, immer noch eine gewisse Unsicherheit an. Wir werden deshalb die Heranziehung solcher Messungen nach Möglichkeit vermeiden, bzw. wenn wir sie doch verwenden, bei den daraus zu ziehenden Folgerungen Vorsicht beobachten.

§ 4. Das charakteristische Verhalten starker Elektrolyte bei hohen Konzentrationen.

Als Beispiel, an dem wir zunächst das besondere Verhalten der starken Elektrolyte bei hohen Konzentrationen näher beleuchten wollen, wählen wir eine von Allmand und Polack[1]) gemessene Zelle:



$$Hg\,Na_x \mid Na\,Cl \mid Hg\,Cl\,Hg.$$

Für die elektromotorische Kraft dieser Zelle gilt nach (31), wenn $c_k = c_l = c$ gesetzt wird:

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{kT}{\varepsilon} \log c^2 f_{Na} f_{Cl}. \qquad (32)$$

Setzt man die Zahlenwerte für k, ε ein und mißt das Potential in Volt, bezeichnet in Volt gemessene Potentiale mit E und rechnet mit Briggschen Logarithmen, dann wird für 25° C[2]) ($T = 298$) die elektromotorische Kraft:

$$E = E_0 + 0{,}05915\, {}^{10}\log c^2 f_{Na} f_{Cl} \text{ Volt}, \qquad (32a)$$

oder

$$E = E_0 + 0{,}1183\, {}^{10}\log c \sqrt{f_{Na} f_{Cl}}. \qquad (32b)$$

Das geometrische Mittel aus den Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen nennen wir den Aktivitätskoeffizienten des $Na\,Cl$ schlechthin und bezeichnen ihn mit f:

$$f = \sqrt{f_{Na} f_{Cl}}; \qquad (32c)$$

dann wird

$$E = E_0 + 0{,}1183\, {}^{10}\log c f. \qquad (32d)$$

Ist E in Abhängigkeit von c bekannt, dann kann daraus ${}^{10}\log f$ bis auf eine additive Konstante bestimmt werden zu:

$${}^{10}\log f + \frac{E_0}{0{,}1183} = \frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c. \qquad (33)$$

Unter Zugrundelegung unserer Annahmen, daß das $Na\,Cl$ vollständig dissoziiert ist und seine Ionen keine chemischen Hydrate bilden, kann c nach (27a) aus den von den Autoren angegebenen Konzentrationen γ (Mol pro Liter Lösung) berechnet werden, wenn man noch die Dichte ϱ der Lösung bei den verschiedenen Konzentrationen kennt. Da ${}^{10}\log f$ zunächst

1) A. J. Allmand und W. C. Polack, Journ. of the Chem. Soc. **115**, 1020, 1919.

2) Das Potential der Zelle wurde von den Autoren für die Temperaturen 18° und 25° C gemessen; es ist nicht unsere Absicht, in dieser Notiz die verhältnismäßige geringfügige Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur zu untersuchen. Wir werden vielmehr durchgehend solche Messungen benutzen, die bei 25° vorgenommen wurden.

Tabelle I. *NaCl*, 25° C.

γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\Delta\varrho = \varrho - 1$	$\frac{1000\,c}{M_0}$	E [1])	$^{10}\log f +$ const
0,01	0,1414	—0,0030	0,010	[—2,3585 + 0,0005]	[—17,936 + 0,004]
0,02	0,2000	—0,0015	0,020	—2,3267	—17,963
0,10	0,4472	+0,0010	0,100	—2,2527	—18,031
0,50	1,000	+0,0172	0,497	—2,1769	—18,085
1,00	1,414	+0,0374	0,985	—2,1430	—18,096
3,00	2,449	+0,1120	2,873	—2,0784	—18,015
5,41	3,295	+0,1970	5,04	—2,0283	—17,835

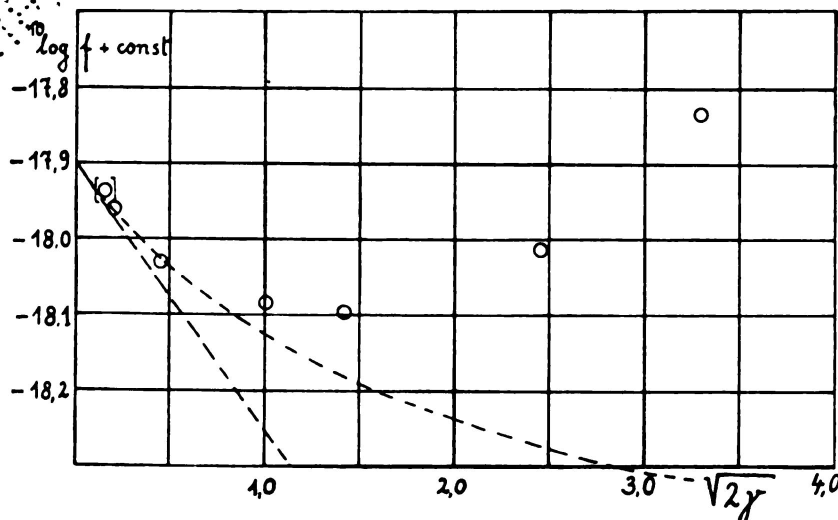


Fig. 1.

doch nur bis auf die unbekannte additive Konstante $E_0/0{,}1183$ bestimmt ist, so wurde der bequemeren Berechnung wegen nicht der Ausdruck

$$\frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c\,,$$

sondern

$$\frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c \cdot \frac{1000}{M_0}$$

$$= {}^{10}\log f + \frac{E_0}{0{,}1183} - {}^{10}\log \frac{1000}{M_0}$$

$$= {}^{10}\log f + \text{const.} \qquad (34)$$

berechnet; denn nach (27a) wird für kleine Konzentrationen $1000\,c/M_0$ mit γ nahe identisch. Zur Berechnung von c wurden die von Baxter und Wallace[2]) gemessenen Dichten von *Na Cl* Lösungen benutzt (interpoliert). So ergaben sich die in der Tabelle I eingetragenen Werte.

In der vorstehenden Fig. 1 sind die für $^{10}\log f$ + const berechneten Werte in Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma}$ aufgetragen; und zwar wurde $\sqrt{2\gamma}$ als Variable gewählt, weil nach der Theorie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen $^{10}\log f$ dieser Größe proportional werden soll. (Der erste Meßpunkt ist, wie die Autoren selbst angeben, mit einer Unsicherheit behaftet und deshalb in eckige Klammern gesetzt).

Man sieht, wie $^{10}\log f$ + const mit wachsender Konzentration erst abnimmt, dann durch ein Minimum geht und wieder anwächst, und zwar schließlich den Wert, welchen es für $\gamma = 0$ besitzt (den man nur durch Extrapolation finden kann), zweifellos überschreitet. Da $^{10}\log f$ für $\gamma = 0$ gleich 0 ist, so heißt das, der Aktivitätskoeffizient wächst schließlich über 1.

Für die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten bei kleineren Konzentrationen lieferte die Theorie in ihrer bisherigen Ausführung eine Erklärung, indem sie die elektrischen (Coulombschen) Kräfte in Rechnung setzte, welche bedingen, daß im zeitlichen Mittel in der Nähe eines positiven Ions mehr negative als positive Ionen vorhanden sind und umgekehrt. So ist jedes Ion von einer mittleren Ladungsverteilung ent-

1) In unserer Bezeichnungsweise ist $E > 0$, wenn die linke Elektrode positiv gegen die rechte ist; wir müssen deshalb E das umgekehrte Vorzeichen geben, wie das bei Allmand und Polack geschehen ist.

2) G. P. Baxter und C. C. Wallace, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 70, 1916.

gegengesetzten Vorzeichens wie das Ion selber umgeben, deren räumliche Abnahme von dem Ion weg durch eine charakteristische Länge $1/\varkappa_0$[1]) gemessen wird, die abhängt von den Volumkonzentrationen und den Ladungen der in der Lösung vorhandenene Ionen, die außerdem die D.K. D_0 des Lösungsmittels enthält als Maß für die im Lösungsmittel auftretende Verminde-derung der zwischen den Ionen wirkenden Coulombschen Kräfte; und die schließlich abhängig ist von der absoluten Temperatur, da die mittlere Ladungsverteilung um ein Ion bestimmt wird durch das Wechselspiel zwischen elektrischen Kräften und Temperaturbewegung. Für die reziproke charakteristische Länge $\varkappa_0$ ergab sich im Falle eines einwertigen Elektrolyten:

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{2n}, \qquad (35)$$

wenn n-Ionen jeder Sorte im cm^3 der Lösung vorhanden sind. Unter Einführung der Konzentration γ in Mol pro Liter wird dies gemäß

$$\gamma = \frac{1000\,n}{\mathsf{N}}$$

($\mathsf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl):

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{2\gamma} \qquad (35\,\mathrm{a})$$

Setzt man die Zahlenwerte[2]) für ε, N, k ein, so wird zahlenmäßig für 25° C, wenn man noch den nach der Drudeschen Interpolationsformel für diese Temperatur berechneten Wert $D_0 = 78{,}77$ einsetzt:

$$\varkappa_0 = 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{2\gamma}. \qquad (35\,\mathrm{b})$$

Unter der Voraussetzung, daß die charakteristische Länge $1/\varkappa_0$ groß gegenüber den Dimensionen der Ionen ist — und diese Voraussetzung trifft um so besser zu, je kleiner die Konzentration ist, da $1/\varkappa_0$ proportional mit $1/\sqrt{2\gamma}$ geht —, ergab sich für den Aktivitätkoeffizienten eines einwertigen Ions:

$$\left.\begin{aligned} \log f_i &= -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\varkappa_0 \\ &= -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{2\gamma}. \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

1) Wir bezeichnen diese Größe mit $1/\varkappa_0$, nicht wie bisher mit $1/\varkappa$ wegen der späteren Entwicklungen; ebenso werden wir die D.K. des Lösungsmittels mit D_0, nicht wie bisher mit D bezeichnen.

2) In den beiden ersten Arbeiten (I und II) wurde versehentlich statt des heute als gültig angenommenen Wertes $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ der veraltete Wert $1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg eingesetzt. Der dadurch bedingte Fehler ist nur geringfügig.

Setzt man wieder Zahlenwerte ein, so wird für 25° C:

$$\log f_i = -0{,}816\sqrt{2\gamma}, \qquad (36\,\mathrm{a})$$

oder unter Einführung Briggscher Logarithmen:

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\sqrt{2\gamma}. \qquad (36\,\mathrm{b})$$

Dieses „Grenzgesetz" für den Aktivitätskoeffizienten, in dem individuelle Eigenschaften des Ions außer seiner Ladung keine Rolle spielen, gilt jedoch seiner Ableitung gemäß nur in dem Konzentrationsgebiet genügend genau, in welchem $1/\varkappa_0$ groß genug gegenüber den Ionenabmessungen ist. Da aber z. B. bei einem ein-einwertigen Elektrolyten $1/\varkappa_0$ schon bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter molekulare Dimensionen erreicht, so werden sich schon bei recht kleinen Konzentrationen Abweichungen von diesem Grenzgesetz zeigen müssen.

Der Einfluß der endlichen Ionengröße konnte in der Theorie dadurch berücksichtigt werden, daß man Abstände einführte, bis auf welche sich die Ionen in der Lösung einander nähern können. Nimmt man der Einfachheit halber zunächst an, diese Abstände seien für beide in der Lösung vorhandenen Ionen einander gleich, und nennt sie a, wobei also a für den „Ionendurchmesser" steht, so ergab sich:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\frac{\varkappa_0}{1+\varkappa_0 a}, \qquad (37)$$

oder unter Einsetzung der Zahlenwerte und Benutzung Briggscher Logarithmen bei 25° C:

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\sqrt{2\gamma}\,\frac{1}{1 + a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8\sqrt{2\gamma}} \qquad (37\,\mathrm{a})$$

Dieser Ausdruck ist dann zugleich der Ausdruck für $^{10}\log f$, da infolge der Annahme gleicher Ionengrößen $^{10}\log f_i$ keine Größe enthält, welche für das einzelne Ion charakteristisch ist. Es wurde in der ersten Arbeit (I) an Messungen über Gefrierpunktserniedrigungen und später bei der Diskussion des Materials über Löslichkeitsbeeinflussung (IV) gezeigt, daß diese Einführung der Ionendurchmesser geeignet ist, die Abweichungen vom Grenzgesetz für nicht zu hohe Konzentrationeu (bis etwa einige Zehntel Mol im Liter) quantitativ recht befriedigend darzustellen[1]); jedoch wurde dort auch bereits bemerkt, daß für höhere Konzentrationen sich andere Einflüsse geltend machen, welche durch Berücksichtigung der endlichen Ionengröße nicht gefaßt werden. Dasselbe kommt hier beim Aktivitätskoeffizienten der Ionen zum Ausdruck. Vergleicht man den Verlauf von $^{10}\log f$ + const,

1) Vgl. die Anmerkung 2) auf S. 94.

wie er sich aus den Messungen ergibt, mit dem durch die Formel (37a) dargestellten, so bemerkt man, daß zwar auch der Ausdruck (37a) für ${}^{10}\log f$ ein Minimum besitzt, doch ist dieses viel flacher als es den gemessenen Werten entspricht und liegt für Werte von a, welche dem Verhalten bei kleineren Konzentrationen angepaßt sind, bei viel höheren Werten von γ als es das Experiment ergibt. Vor allem aber ist es im Gegensatz zum Ergebnis des Experiments nach (37a) nicht möglich, daß ${}^{10}\log f > 0$, d. h. $f > 1$ wird. Um dies Verhalten zu verdeutlichen, ist in der Figur 1 gestrichelt diejenige Kurve für ${}^{10}\log f + \text{const}$ eingetragen, welche sich nach (37a) bei einem Durchmesser $a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt. Der Wert der Konstanten wurde durch Extrapolation zu — 17,900 bestimmt auf Grund der späteren Berechnung, welche für ${}^{10}\log f$ eine Formel liefert, die über den ganzen gemessenen Konzentrationsbereich den Verlauf recht gut darstellt; diese Formel enthält außer a noch eine weitere Konstante; der angegebene Wert von a wurde deshalb gewählt, weil mit seiner Hilfe in der erweiterten Formel für ${}^{10}\log f$ die Messungen am besten dargestellt werden. Eine andere Wahl des Wertes von a würde an dem charakteristischen Bild nichts ändern. Man sieht aus der Figur, daß mit abnehmender Konzentration die Neigung der gemessenen Kurve in der Tat sich der nach dem Grenzgesetz geforderten, welche als gestrichelte Gerade eingezeichnet ist, nähert, und daß für kleinere Konzentrationen die Abweichungen von dieser Geraden noch gut durch die gestrichelte (37a) entsprechende Kurve dargestellt werden; daß aber für höhere Konzentrationen das oben charakterisierte Verhalten sehr ausgesprochen ist. [Das Minimum der Kurve nach (37a) liegt hier außerhalb des dargestellten Konzentrationsbereiches.]

Dieses hier am Beispiel des $NaCl$ dargestellte Anwachsen für ${}^{10}\log f$ bei höheren Konzentrationen ist nun bei den verschiedenen Salzen verschieden stark; betrachtet man z. B. die Reihe: Salzsäure, Alkalichloride, so bekommt man die Reihenfolge



$$CsCl,\ KCl,\ NaCl,\ LiCl,\ HCl,$$

in welcher das Anwachsen immer ausgesprochener wird[1]). Im Sinne der bisherigen Deutung sieht man das als eine Folge einer in dieser Reihe wachsenden „Hydratation" der Kationen an. Im nächsten Paragraph sollen nun zunächst mehr qualitativ die Überlegungen behandelt werden, nach denen diese „Hydratation" verstanden werden kann nicht auf Grund chemischer Bindung zwischen Ionen- und Wassermolekülen, sondern unter Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und dem Wasser, bzw. zwischen den Ionen im Wasser untereinander.

1) Für $CsCl$ liegen unseres Wissens keine Potentialmessungen vor; indessen kann man diese Reihenfolge auch aus Gefrierpunktsmessungen entnehmen.

§ 5. Allgemeine Überlegungen über eine Deutung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen auf elektrischer Grundlage.

In den bisherigen Überlegungen der Theorie wurden die Ionen als starre elektrisch geladene Gebilde (Kugeln) angesehen, welche aufeinander nach dem Coulombschen Gesetz elektrische Kräfte ausüben, und der Einfluß des Lösungsmittels lediglich durch eine seiner Dielektrizitätskonstante entsprechende Verminderung dieser Kräfte in Rechnung gestellt. Nun ist es einerseits klar, daß so komplizierte Gebilde, wie es nach unsern heutigen Vorstellungen die Ionen sind, nicht allein durch ihre Ladung und Größe charakterisiert werden können, sondern daß auch ihr spezieller Bau für die zwischen ihnen wirkenden Kräfte von Belang sein muß. Andrerseits zeigt zwar der Erfolg, daß der Einfluß des Lösungsmittels für kleinere Konzentrationen ausreichend durch seine D.K. gefaßt werden kann, für höhere Konzentrationen muß man jedoch erwarten, daß sich die Änderung bemerkbar machen wird, welche das Lösungsmittel durch die Anwesenheit der Ionen in dielektrischer Hinsicht erfährt. Es muß sich also darum handeln, zu versuchen, diese Einflüsse in solcher Weise zu fassen, daß sie rechnerischer Behandlung zugänglich werden.

Ein Ion ist kein starres Gebilde; die Bahnen, welche die Elektronen in dem Ion beschreiben, werden vielmehr unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte Deformationen erfahren, das Ion wird im elektrischen Felde „polarisiert" werden. Dieses bedingt, daß bei der Annäherung zweier Ionen aneinander zu den rein Coulombschen Kräften, welche den Ladungen der Ionen entsprechen, Zusatzkräfte auftreten, die, wenn die Ionen sich im Vakuum befänden, stets anziehend wirken würden. In einem Medium aber, das stärker polarisierbar als die Ionen ist, müssen, wie man leicht einsieht, diese Zusatzkräfte stets abstoßende sein. Es mag dies durch die folgende Überlegung qualitativ verständlich gemacht werden.

Bekanntlich werden in Luft befindliche, ungeladene Körper von einem elektrisch geladenen Körper stets angezogen, d. h. sie erfahren Kräfte, welche sie nach Stellen zu treiben suchen, an denen der Absolutwert der elektrischen Feldstärke (oder bei zeitlich veränderlichen Feldern das mittlere Quadrat der elek-

trischen Feldstärke) am größten ist. Diese Anziehung kommt durch elektrische Induktion zustande. Die elektrischen Ladungen in dem Körper, welcher induziert wird, sind nicht starr mit den Punkten des Körpers verbunden, sondern erfahren unter dem Einfluß elektrischer Kräfte Verschiebungen: der Körper wird polarisiert. Diese Polarisation erfolgt stets in dem Sinne, daß eine Anziehung stattfindet. Macht man aber den Versuch mit einem dielektrischen Körper nicht in der Luft, sondern in einem Medium, dessen D.K. größer als die des Körpers ist, so stellt man eine Abstoßung fest, d. h. der Körper erfährt jetzt Kräfte, welche ihn an Stellen zu treiben suchen, wo das mittlere Quadrat der Feldstärke am kleinsten ist. Man kann das qualitativ leicht so verstehen: unter der Einwirkung des elektrischen Feldes wird sowohl das Medium, wie der Körper polarisiert. Da das Medium aber eine höhere D.K. hat, so wird es stärker polarisiert als der Körper, also ist auch die auf die Volumeneinheit des Mediums ausgeübte Anziehungskraft stärker als die entsprechende beim Körper, und der Effekt ist die Abstoßung.

Den ganz analogen Fall wird man im allgemeinen bei den Ionen zu erwarten haben; Wasser besitzt eine außerordentlich hohe D.K. Es ist sehr gut polarisierbar, und zwar vor allem deshalb, weil seine Moleküle elektrische Dipole tragen, d. h. die elektrischen Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen des Moleküls nicht zusammenfallen. Die Polarisation des Wassers wird daher nicht nur durch eine Deformation der Ladungsanordnung im Molekül erzeugt, sondern hauptsächlich durch eine Einstellung dieser schon ohne äußeres Feld vorhandenen Dipole in Richtung des Feldes. Die einfachen Ionen hingegen besitzen keine Dipole[1]); sie sind also nur auf Grund ihrer Deformierbarkeit und daher schwächer als das Wasser polarisierbar. Infolgedessen werden bei der Annäherung zweier Ionen im Wasser zu den Coulombschen Kräften abstoßende Kräfte hinzukommen, die ceteris paribus von der Polarisierbarkeit der Ionen abhängen werden. Wenn die Konzentration genügend groß ist, kann der Einfluß dieser Kräfte so stark werden, daß er die Wirkung der Coulombschen Kräfte überwiegt und ein Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten über 1 bedingt. Man erkennt übrigens, daß diese Kräfte im selben Sinne wirken müssen, wie eine „Bindung" zwischen den Ionen und dem Wasser. Denn die Abstoßung der Ionen im Wasser bedeutet ja nichts anderes, als daß jedes Ion sich lieber mit Wasser als mit anderen Ionen umgibt. Diese Kräfte hängen ab von der Polarisierbarkeit der Ionen, und müssen um so mehr ins Gewicht fallen, je weniger polarisierbar die Ionen sind. Dabei kommt es aber allerdings nicht nur auf das elektrische Moment an, welches ein Ion unter der Einwirkung einer äußeren Feldstärke annimmt, sondern auch auf das Volumen, in welchem dieses Moment enthalten ist, d. h. auf die Größe des Ions, oder besser auf das Volumen des von ihm verdrängten Wassers. Da man über letzteres nichts Genaueres aussagen kann (die Polarisierbarkeit selber kann aus optischen Daten entnommen werden), so wird eine quantitative Berechnung jener Kräfte Schwierigkeiten begegnen.

Zudem ist noch ein zweiter Punkt zu berücksichtigen, welcher die Beeinflussung des Lösungsmittels durch die Anwesenheit der Ionen betrifft. Bei den bisherigen Überlegungen ist so getan worden, als ob das zwischen den Ionen vorhandene Wasser in seinen dielektrischen Eigenschaften nicht verändert würde, sondern bis in unmittelbare Nähe der Ionen lediglich durch seine D.K. charakterisiert werden könne. Bei den enormen Feldstärken jedoch, welche in unmittelbarer Nähe eines Ions herrschen müssen (in einem Medium von der D.K. 80 betrügen sie in einem Abstand von $3 \cdot 10^{-8}$ cm vom Mittelpunkt eines einwertigen Ions etwa $2 \cdot 10^{6}$ Volt/cm!), muß man annehmen, daß das Wasser „elektrische Sättigung" zeigt, d. h. die Dipole aller Wassermoleküle vollständig gerichtet sind, und die Überlagerung eines äußern (von andern Ionen herrührenden) Feldes keineswegs eine der Feldstärke proportionale Polarisation des Wassers hervorruft, welche durch die makroskopische D.K. des Wassers charakterisiert werden könnte, sondern eine viel geringere. Daß ein solcher Effekt tatsächlich erwartet werden muß, geht aus den bekannten Versuchen von Herweg[1]) hervor, bei welchen er tatsächlich eine Verringerung der D.K. feststellte, wenn das Wasser einem starken elektrischen Feld ausgesetzt war. Die exakte Berücksichtigung dieses hier besprochenen Einflusses dürfte noch schwieriger durch-

1) Anders kann der Fall natürlich bei zusammengesetzten Ionen liegen; diese seien hier außer Betracht gelassen.

1) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. 3, 36, 1920; J. Herweg u. W. Pötsch, ebenda, 1, 1922.

Bei der Deutung der Herwegschen Versuche ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß neben diesem Einfluß des Sättigungseffektes auch noch die Verschiedenheit der Polarisierbarkeit des Wassermoleküls in den verschiedenen Richtungen eine Rolle spielt. (Vgl. P. Debye, „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" in Marx: „Handbuch der Radiologie", Bd. VI, 777 ff., 1924). Indessen dürfte qualitativ die obige Feststellung bestehen bleiben.

zuführen sein als die des oben erwähnten Effektes.

So könnte es zunächst scheinen, als ob sich einer quantitativen Behandlung der Verhältnisse unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellten, und in der Tat dürfte eine Untersuchung, welche alle diese Dinge detailliert zu fassen sucht, zurzeit ziemlich aussichtslos erscheinen. Indessen kann man unter Verzicht auf detailliertere Vorstellungen einen Weg der Behandlung finden, bei dem beide Einflüsse zusammengefaßt werden: Nämlich sowohl der erste Effekt, die Ersetzung eines Teils des Wasservolumens durch die schwächer als das Wasser polarisierbaren Ionen, als die elektrische Sättigung in der Nähe der Ionen, werden bedingen, daß gegenüber einem äußeren Felde die makroskopische D.K. der Lösung kleiner als die des Wassers sein wird[1]). Wir wollen deshalb diese Einflüsse in einem mehr phänomenologischen Ansatz zusammenfassen, welcher lediglich zum Ausdruck bringt, daß die D.K. der Lösung mit zunehmender Elektrolytkonzentration abnimmt, und daß die Stärke dieser Abnahme für die verschiedenen Ionen individuell ist. Diese D.K. wollen wir sowohl für die Wirkung der Ionen in der Lösung aufeinander als für die Wirkung der Ionen auf das Wasser als bestimmend ansehen.

Die Herabsetzung der D.K. durch die Anwesenheit der Ionen bedingt, daß man bei genügend hohen Konzentrationen elektrische Arbeit leisten muß, um ein Ion aus einer weniger konzentrierten Lösung in eine konzentriertere zu überführen, während bei kleineren Konzentrationen wegen der gegenseitigen Kräfte zwischen den Ionen das Umgekehrte der Fall ist. Natürlich wirkt andrerseits die Verminderung der D.K. im Sinne eines zunehmenden Einflusses der Coulombschen Kräfte; indessen wird dieser Einfluß von geringerer Größe als der erstgenannte.

1) Man könnte vielleicht glauben, daß durch die Vermehrung der Anzahl Wassermoleküle pro Volumeneinheit, welche infolge der ungeheuren in der Nähe der Ionen herrschenden Drucke auftreten muß, die Polarisierbarkeit des Wassers pro Volumeneinheit in der Nähe der Ionen größer würde (Noyes äußert z. B. diese Ansicht; Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1085, 1924). Indessen glauben wir nicht, daß dieser Einfluß jenen Sättigungseinfluß überwiegen könnte, und stützen uns dabei einmal auf Überlegungen, welche an die Bornsche Deutung der „Hydratationsenergien" anschließen (s. § 6). Ferner sprechen dafür die experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit der D.K. des Wassers vom Druck, aus welchen hervorgeht, daß eine Erhöhung des Druckes keineswegs eine solche Zunahme der D.K. bedingt, wie man sie aus der Dichtezunahme erwarten sollte. W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **52**, 593, 1894; F. Ratz, Zeitschr. f. Phys. Chem. **19**, 86, 1896; R. Ortvay, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911; G. Falkenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920; F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 191, 1923.

§ 6. Der Einfluß der Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration auf die Aktivitätskoeffizienten.

Wir legen also im folgenden die Voraussetzung zugrunde, daß die D.K. der Lösung mit wachsender Konzentration abnimmt. Diese Abnahme setzen wir als lineare Funktion der Volumenkonzentration der Ionen an. Das wird zweifellos berechtigt sein, so lange das Volumen der Ionen plus demjenigen Volumen, in welchem sich die elektrische Sättigung in der Nähe der Ionen bemerkbar macht, klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Ist also D_0 die D.K. des reinen Lösungsmittels, und sind n_i die Anzahl der Ionen der Sorten i ($i = 1 \ldots s$), dann setzen wir für die D.K. der Lösung an:

$$D = D_0 - \sum_{i=1}^{s} \alpha_i n_i, \qquad (38),$$

worin also die α_i positive Konstanten (von der Dimension eines Volumens) sind, welche für die Ionen der Sorten i charakteristisch sind. Sie werden abhängen von der Polarisierbarkeit, dem Volumen der Ionen und der Größe des die Ionen umgebenden Volumens, in welchem sich die elektrische Sättigung bemerkbar macht, und das man etwa charakterisieren könnte durch den Radius einer „Sättigungssphäre".

In diesem Paragraphen wollen wir nun noch nicht auf Grund dieses Ansatzes die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten im einzelnen ausführen, sondern zunächst nur an einem einfachen Falle die Wirkung der Abnahme der D.K. verdeutlichen. Zu diesem Zwecke nehmen wir an, wir hätten es mit einem ein-einwertigen Elektrolyten zu tun, dessen Ionen in gleichem Maße vermindernd auf die D.K. des Wassers wirken. Wir haben also:

$$n_1 = n_2 = n, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

und wir können dann also schreiben

$$D = D_0 - \alpha(n_1 + n_2). \qquad (39)$$

Unsere Aufgabe besteht nun in der Berechnung des thermodynamischen Potentials der realen Lösung. Dazu benutzen wir die von Debye (III) angegebene Methode. Denken wir uns von allen Ionen die Ladungen entfernt, so verschwinden damit nach unserer Auffassung alle Kräfte sowohl zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel als zwischen den Ionen untereinander. Diese Lösung, in welcher alle Ionen frei von Ladungen sind, ist daher eine ideale Lösung. Gehen wir von dieser idealen Lösung aus und denken uns alle Ionen bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur unendlich langsam auf ihre wirklichen

Ladungen aufgeladen, dann muß nach den Grundsätzen der Thermodynamik die dabei geleistete Arbeit A gleich der bei dem Prozeß erfolgten Zunahme der freien Energie der Lösung sein, also gelten:

$$A = F - \overline{F}.$$

wo F die freie Energie der realen, und $\overline{F}$ die der idealen Lösung bedeutet. Was wir haben wollen, ist nun nicht der Unterschied der freien Energien, sondern der der thermodynamischen Potentiale Z und $\overline{Z}$ von realer und idealer Lösung, und um diesen zu bekommen, hätten wir den Prozeß isotherm und isobar zu führen. Indessen kann bei Flüssigkeiten wegen ihrer geringen Kompressibilität, wie bekannt und unschwer zu zeigen, die freie Energie mit dem thermodynamischen Potential sehr nahe identifiziert werden, wenigstens so lange es einem nicht um die Druckabhängigkeit von Gleichgewichten zu tun ist. Deshalb wollen wir auch hier so verfahren und können in diesem Sinne die bei konstantem Volumen zu leistende Ladungsarbeit A mit dem Unterschied W zwischen den thermodynamischen Potentialen von realer und idealer Lösung identifizieren und also schreiben:

$$A = W = Z - \overline{Z}. \tag{40}$$

Die Berechnung der Ladungsarbeit kann nun nach Debye in folgender Weise vorgenommen werden: Wir charakterisieren einen beliebigen Moment des Ladungsprozesses dadurch, daß die Ionen in ihm nicht ihre wirklichen Ladungen e_i besitzen, sondern nur einen Bruchteil davon, λe_i $(0 \leq \lambda \leq 1)$, und stellen den Ladungsprozeß dadurch dar, daß wir λ unendlich langsam vom Werte 0 bis zum Werte 1 wachsen lassen, laden also alle Ionen im gleichen Verhältnis auf. Ist nun $\psi_i(\lambda)$ das in dem durch λ charakterisierten Augenblick des Prozesses an der Stelle eines Ions der Sorte i herrschende mittlere elektrische Potential, dann ist die bei einer Vermehrung $de_i = e_i d\lambda$ seiner Ladung zu leistende Arbeit:

$$dw_i = \psi_i(\lambda) de_i = e_i \psi_i(\lambda) d\lambda, \tag{41}$$

und die während des ganzen Ladungsprozesses an einem Ion der Sorte i zu leistende Arbeit:

$$w_i = e_i \int_0^1 \psi_i(\lambda) d\lambda. \tag{41a}$$

Die gesamte Ladungsarbeit ergibt sich durch Summation über alle Ionen zu:

$$W = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i, \tag{42}$$

wenn N_i die Anzahlen der insgesamt in der Lösung vorhandenen Ionen der Sorten i sind.

Das an der Stelle eines Ions herrschende mittlere Potential $\psi_i(\lambda)$ kann nun als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden, einem Anteil ψ_i', welcher von den umgebenden Ionen erzeugt wird, und einem Anteil ψ_i'', welcher von dem Ion selber herrührt. Dementsprechend kann auch die zu leistende Ladungsarbeit w_i in zwei Teile w_i' und w_i'' zerlegt werden. Der erste Anteil w_i', welcher gegen das Potential der umgebenden Ionen zu leisten ist, wurde bereits früher berechnet. Ist (im Falle ein-einwertiger Elektrolyte)

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}} \sqrt{2n}$$

die charakteristische reziproke Länge, so ergab dieser Anteil unter der Annahme, daß $D = D_0$ konzentrationsunabhängig ist[1]) und wenn noch die Annäherungsabstände a_i beider Ionen als gleich angenommen werden, für den Aktivitätskoeffizienten den Ausdruck:

$$\log f' = -\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 kT} \frac{\varkappa_0}{1 + \varkappa_0 a}. \tag{42a}$$

Der zweite Anteil w_i'' berechnet sich nun in folgender Weise. Sieht man das Ion als Kugel vom Radius b_i und der Ladung e_i an, dann ist das in einem durch λ charakterisierten Moment des Ladungsprozesses von ihm selbst erzeugte Potential

$$\psi_i''(\lambda) = \frac{e_i \lambda}{D b_i}$$

und die diesem entsprechende Ladungsarbeit:

$$w_i'' = e_i \int_0^1 \psi_i''(\lambda) d\lambda = \frac{e_i^2}{2 D b_i}.$$

Nehmen wir wieder der Einfacheit halber die Radien b_i für beide Ionen als gleich an, so wird für unsern ein-einwertigen Elektrolyten, da $e_1^2 = e_2^2 = \varepsilon^2$:

$$w_1'' = w_2'' = w'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D b}.$$

Setzt man hierin (39) ein, und entwickelt nach der relativen Änderung

$$\frac{D_0 - D}{D_0} = \frac{\alpha}{D_0}(n_1 + n_2)$$

der D.K., so wird dies:

$$w'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} + \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} \frac{\alpha}{D_0}(n_1 + n_2).$$

Der erste Anteil ist konzentrationsunabhängig und kann deshalb im thermodynamischen Potential in das betreffende ζ einbezogen werden.

1) Bei einer genaueren Rechnung muß natürlich auch hier die Änderung der D.K. mit der Konzentration berücksichtigt werden. Das wird im folgenden Paragraphen geschehen.

Er liefert somit keinen Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten; es entspricht dies dem Umstand, daß

$$\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b}$$

die Ladungsarbeit in der unendlich verdünnten Lösung darstellt und also den Kräften zwischen Ion und reinem Lösungsmittel entspricht. Für den Aktivitätskoeffizienten ist mithin nur der zweite Anteil von w'' maßgebend, den wir $\overline{w}''$ nennen wollen:

$$\overline{w}'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} \frac{\alpha}{D_0} (n_1 + n_2).$$

Der für die Aktivitätskoeffizienten maßgebende Beitrag $\overline{w}''$ zum thermodynamischen Potential, welcher von der Ladungsarbeit der Ionen gegen ihr eigenes Potential herrührt, wird also, da $N_1 = N_2 = N$ Ionen jeder Sorte in der Lösung vorhanden sind:

$$\overline{W}'' = \overline{w}''(N_1 + N_2) = \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} \frac{\alpha}{D_0} \frac{(N_1 + N_2)^2}{V},$$

denn es ist $n = N/V$. Nach (16) berechnet sich hieraus der von $\overline{W}''$ herrührende Betrag $\log f''$ zu $\log f$ zu:

$$\log f'' = \frac{1}{kT} \frac{\partial \overline{W}''}{\partial N_1} = \frac{1}{kT} \frac{d\overline{W}''}{dN_2} =$$
$$= \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \frac{1}{b} \left[\frac{4\alpha}{D_0} n - \frac{4\alpha}{D_0} n^2 \frac{dV}{dN_1} \right].$$

Das zweite Glied in der eckigen Klammer ist klein gegen das erste, kann also näherungsweise gestrichen werden, so daß wird:

$$\log f'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \frac{1}{b} \frac{4\alpha}{D_0} n. \qquad (42\,b)$$

Die Abnahme der D.K. mit der Konzentration liefert also in der Tat ein positives Glied für den log des Aktivitätskoeffizienten, da α positiv ist. Und zwar erfolgt das Anwachsen dieses Gliedes in erster Näherung proportional der Konzentration, während der erste, früher berechnete negative Anteil nach (42a) im wesentlichen proportional der Wurzel aus der Konzentration wächst, da $\varkappa_0$ dieser Größe proportional ist. Es wird sich also der zweite Anteil erst bei höheren Konzentrationen bestimmend bemerkbar machen, und darauf beruht die Zulässigkeit, ihn bei kleinen Konzentrationen zu vernachlässigen; mit wachsender Konzentration wird jedoch sein Einfluß immer mehr zunehmen. Das Anwachsen des zweiten Anteils $\log f''$ ist einmal um so größer, je stärker die Ionen die D.K. herabsetzen (gemessen durch α) und weiter um so kleiner, je größer der „Radius" b der Ionen ist.

Man kann die Bedeutung der Vorzeichen der beiden Anteile von $\log f$ anschaulich so fassen: Einmal gewinnt man bei der Überführung eines Ions aus einer verdünnteren in eine konzentriertere Lösung elektrische Arbeit durch das Potential der umgebenden Ionen; dem entspricht das negative Zeichen von $\log f'$. Andererseits muß man bei der Überführung des Ions elektrische Arbeit leisten gegen das vom Ion selbst erzeugte Potential, da die konzentriertere Lösung eine niedrigere D.K. besitzt und durch die Überführung des Ions die D.K. weiter vermindert wird[1]); dem entspricht das positive Zeichen von $\log f''$.

Es wäre nun das Gegebene in den Ausdruck (42b) den Wert für α einzusetzen, welcher direkt aus Messungen der D.K. der Lösung abgeleitet ist, und die so erhaltene Größenordnung des Koeffizienten in $\log f''$ mit dem wirklichen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten zu vergleichen. Leider liegen aber keine verwendbaren Messungen über die D.K. wässeriger Lösungen starker Elektrolyte vor (s. § 10). Deshalb können wir vorläufig nur so verfahren, daß wir unter der Annahme, das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen sei ganz auf Rechnung der Erniedrigung der D.K. zu setzen, rückwärts aus diesem Anwachsen auf die Erniedrigung der D.K. schließen und versuchen Überlegungen anzustellen, welche es gestatten, wenigstens die Größenordnung der Erniedrigung auf anderem Wege abzuschätzen. Wir verschieben diese Überlegungen auf später (§ 10), wenn wir die genauere Berechnung der Aktivitätskoeffizienten durchgeführt, und aus ihrem Konzentrationsverlauf auf die Erniedrigung der D.K. geschlossen haben. Hier mag nur bemerkt werden, daß man z. B. für $NaCl$, um den beobachteten Verlauf von $\log f$ darzustellen, eine Abnahme der D.K. annehmen muß, welche bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter etwa 9 beträgt, und daß diese Erniedrigung der Größenordnung nach dem entspricht, was wir auf Grund anderer Überlegungen abschätzen können.

Ehe wir die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten genauer und für eine Elektrolytlösung beliebiger Zusammensetzung durchführen, wollen wir noch einige Bemerkun-

1) Statt das in dieser Weise energetisch auszudrücken, kann man die Verhältnisse auch so betrachten, daß man sagt, zwischen den Ionen, welche die Erniedrigung der D. K. bedingen, bestehen infolge ihrer gegenüber dem Wasser geringeren Polarisierbarkeit abstoßende Kräfte. Die hier gewählte Behandlungsweise ist natürlich mehr summarisch und berücksichtigt z. B. nicht den Einfluß, welchen die abstoßenden Kräfte auf die Ladungsverteilung um ein Ion haben. Indessen ist dieser letztere Einfluß klein von höherer Ordnung.

gen machen über die Berechtigung, die Ladungsarbeit auf Grund des Bildes, wonach ein Ion als eine mit der Ladung e_i geladene Kugel vom Radius b_i angesehen wird, zu berechnen. Bekanntlich konnte Fajans[1]) aus den Lösungswärmen und den nach der Bornschen Gittertheorie berechneten Energien von Salzen die „Hydratationsenergien" der Ionen berechnen, d. h. die Arbeiten, welche man gewinnt, wenn man ein Ion aus dem Vakuum ins Wasser bringt. Born[2]) zeigte, daß man unter Zugrundelegung des obigen Bildes aus diesen Hydratationsenergien Radien der Ionen berechnet, welche die richtige Größenordnung haben. Dabei fiel allerdings auf, daß sich Werte für die Radien ergaben, welche größer sind als man nach den Vorstellungen über die Ausdehnung der Elektronenbahnen erwarten würde; ja daß sogar die so berechneten Ionendurchmesser größer ausfallen, als es die Ionenabstände im Kristallgitter sind. Dies kann einmal seinen Grund darin haben, daß man für die Berechnung der Energie des Ions nicht seinen wirklichen Radius (d. h. den Radius, welcher der Ausdehnung der Elektronenbahnen entspricht) einsetzen darf, sondern berücksichtigen muß, daß die Energie des Ions in dem umgebenden Medium steckt. Da dieses aber aus Wassermolekülen besteht, und die in den Wassermolekülen befindlichen Dipole, welche für diese Energie maßgebend sind, sich nur bis auf einen gewissen Abstand (welcher etwa dem Radius des Wassermoleküls entspricht) der Oberfläche des Ions nähern können, so wird man bei der kontinuumsmäßigen Berechnung der Energie für den Ionenradius einen Wert einsetzen müssen, welcher gleich ist dem Ionenradius plus einem Abstand, welcher etwa dem des Radius des Wassermoleküls entspricht (Born[3])). Außerdem aber wird die elektrische Sättigung des Wassers in der Nähe des Ions ebenfalls bedingen, daß man bei der Überführung des Ions aus dem Vakuum in das Wasser weniger Energie gewinnt, als es der Fall sein würde, wenn das Wasser bis in die unmittelbare Nähe des Ions durch seine D. K. charakterisiert werden könnte. Rechnet man also wie Born es tut bis in die unmittelbare Nähe des Ions mit der gewöhnlichen D. K., so wird man auch aus diesem Grunde aus der Hydratationsenergie einen zu großen Wert für den Ionenradius erhalten[4]). Da jedoch alle diese Überlegungen mehr qualitativer Natur sind, und eine quantitative Erfassung der erwähnten Umstände zur Zeit nicht gut möglich erscheint, bleiben wir bei der Bornschen Berechnungsweise stehen. Es ist klar, daß dann der Radius b_i die erwähnten Einflüsse mitmißt. Zudem kommt es für uns nicht auf den Absolutwert der Hydratationsenergie an, sondern nur auf seine Konzentrationsabhängigkeit. Wir wollen im folgenden sogar noch einen Schritt weiter gehen in der Vereinfachung des Bildes und annehmen, daß für ein Ion der für die Hydratationsenergie maßgebende Radius b_i mit dem Abstande a_i identifiziert werden könne, welcher den mittleren Annäherungsabstand mißt, bis auf den sich die übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können. Wir setzen also:

$$b_i = a_i.$$

Dadurch verringern wir die Zahl der zur Verfügung stehenden, eigentlich in der Natur der Sache liegenden Konstanten, indem dann jedes Ion nur durch zwei Konstanten charakterisiert ist, nämlich durch diese Größe a_i und die Größe α_i, welche die Herabsetzung der D. K. durch die Ionen der Sorte i mißt. Wir tun das deshalb, weil es uns nicht angezeigt scheint, jetzt schon durch Einführung zahlreicher Konstanten, deren Bedeutungen doch nur mehr summarische sind, die Theorie zu komplizieren.

§ 7. Die allgemeine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen Gemisches vollständig dissoziierter Elektrolyte.

Es sei vorgelegt eine Lösung vollständiger dissoziierter Elektrolyte vom Volumen V, die insgesamt N_0 Moleküle des Lösungsmittels und N_i Ionen der Sorten $i = 1 \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_s$, also im cm³ $n_i = N_i/V$ Ionen der Sorten $1 \ldots s$ enthält. Wir nehmen an, jedes Ion könne als eine elektrisch geladene Kugel mit der Ladung εz_i und dem Radius a_i aufgefaßt werden, wobei dieser Radius zugleich den Abstand darstellen soll, bis auf den sich im Mittel die Mittelpunkte der übrigen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können.

1) K. Fajans, Verhdl. der D. Phys. Ges. **21**, 549, 709, 1919; Naturwissenschaften 1921, 732.

2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920.

3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 246, 1921.

4) Umgekehrt scheint uns die Tatsache, daß man bei der Bornschen Berechnungsweise so große Werte für die Radien erhält, dafür zu sprechen, daß diese Sättigung sich bemerkbar macht, d. h. daß in der Nähe des Ions das Wasser schwächer polarisierbar ist als es seiner D. K. entspricht. Wir haben gelegentlich auch versucht den Einfluß dieser Sättigung auf die Hydratationsenergie zu berechnen und kamen dabei zu kleineren Durchmessern, welche ungefähr mit den Gitterabständen der Ionen im Kristall übereinstimmen. Immerhin ist der Wert dieser Berechnung ziemlich unsicher; festzustehen scheint nur, daß die Polarisierbarkeit des Wassers in der Nähe der Ionen tatsächlich herabgesetzt ist. (Vgl. die Anmerkung 1 auf Seite 106.)

Für das Volumen der Lösung legen wir den linearen Ansatz

$$V = N_0 v_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i v_i \tag{43}$$

zugrunde, wobei v_0, v_i das Volumen eines Wassermoleküls, bzw. die Volumina je eines Ions der Sorte i in der Lösung darstellen. Der lineare Ansatz bedeutet physikalisch, daß bei einer Verdünnung der Lösung keine Volumänderung stattfindet. Dieses ist zwar nicht exakt der Fall, doch wollen wir im folgenden darauf keine Rücksicht nehmen, indem wir der Meinung sind, daß die hierdurch bedingten Abweichungen vom Verhalten idealer Lösungen klein gegenüber den von den elektrischen Kräften herrührenden Abweichungen sind.

Ferner machen wir für die D. K. D der Lösung den linearen Ansatz:

$$D = D_0 - \sum_{i=1}^{s} \alpha_i n_i; \tag{44}$$

später werden wir dann die Konzentrationen γ_i im Mol pro Liter einführen gemäß

$$\gamma_i = \frac{n_i}{\mathsf{N}} \cdot 1000, \tag{45}$$

und dementsprechend ansetzen

$$D = D_0 - \sum_{i=1}^{s} \delta_i \gamma_i \tag{46}$$

mit

$$\delta_i = \frac{\alpha_i}{1000} \mathsf{N}. \tag{47}$$

Auf Grund dieser Ansätze soll nach der im vorigen Paragraphen skizzierten Methode der Zusatz

$$W = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i \tag{48}$$

zum thermodynamischen Potential der idealen Lösung berechnet werden. Ist $\psi_i(\lambda)$ das im einem Moment des Ladungsprozesses an der Stelle eines Ions der Sorte i herrschende mittlere elektrische Potential, dann ist nach (41a)

$$w_i = \varepsilon z_i \int_0^1 \psi_i(\lambda)\, d(\lambda). \tag{49}$$

Ist

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2} \tag{50}$$

die für die Elektrolytlösung charakteristische reziproke Länge, dann ist, wie bereits in (I) berechnet wurde, der von den umgebenden Ionen an der Stelle des Ions i erzeugte Beitrag ψ_i' zum mittleren Potential [(I) S. 192 Gl. 18]:

$$\psi_i' = -\frac{\varepsilon z_i}{D} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a_i}.$$

Der vom Ion selber an der Oberfläche der Ionenkugel erzeugte Beitrag ψ_i'' zum Potential ist:

$$\psi_i'' = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i},$$

und also das gesamte mittlere Potential an der Oberfläche des Ions:

$$\psi_i = \psi_i' + \psi_i'' = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \frac{1}{1 + \varkappa a_i}. \tag{53}$$

In einem durch λ charakterisierten Augenblick des Ladungsprozesses ist die Ladung eines jeden Ions nicht εz_i, sondern nur $\lambda \varepsilon z_i$. Nach (50) ist also auch die charakteristische reziproke Länge nicht $\varkappa$, sondern nur $\lambda\varkappa$, und also wird das mittlere elektrische Potential $\psi_i(\lambda)$ in diesem Augenblick:

$$\psi_i = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \frac{\lambda}{1 + \lambda \varkappa a_i}.$$

Hieraus berechnet sich leicht nach (49) die Ladungsarbeit des Ions zu[1]):

$$w_i = \frac{\varepsilon z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{\varkappa a_i} - \frac{1}{(\varkappa a_i)^2} \log(1 + \varkappa a_i) \right]. \tag{54}$$

Wir setzen noch zur Abkürzung

$$x_i = \varkappa a_i, \tag{55}$$

welche Größe also das Verhältnis des Ionenradius zur charakteristischen Länge mißt, und haben dann:

$$w_i = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{x_i} - \frac{1}{x_i^2} \log(1 + x_i) \right]. \tag{56}$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind nun nach dem durch (16) vorgeschriebenen Differenziations- und Summationsprozeß aus den w_i ableitbar.

In dem Ausdruck (56) für w_i ist sowohl D wie x_i konzentrationsabhängig. Wir entwickeln w_i zunächst nach Potenzen der relativen Änderung der D. K.; dazu führen wir einige Abkürzungen ein. Nach (44) ist:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^{s} \frac{\alpha_i n_i}{D_0}}.$$

Wir setzen:

$$\beta_i = \frac{\alpha_i}{D_0} \tag{57}$$

und weiter:

$$\sum_{i=1}^{s} \beta_i n_i = \beta. \tag{57a}$$

1) Es ist nämlich $\int_0^1 \frac{y\,dy}{1 + Ay} = \int_0^1 \left[\frac{1}{A} - \frac{1}{A} \frac{1}{1 + Ay} \right] dy = \frac{1}{A} - \frac{1}{A^2} \log(1 + Ay).$

Dann können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} \frac{1}{1-\beta}. \tag{58}$$

Unter Benutzung der Abkürzung β wird weiter nach (50):

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}} \sqrt{\sum_{i=1} n_i z_i^2} \frac{1}{\sqrt{1-\beta}}, \tag{59}$$

oder wenn wir setzen

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}} \sqrt{\sum n_i z_i^2}: \tag{60}$$

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0}{\sqrt{1-\beta}},$$

und damit auch nach (55)

$$x_i = \frac{x_i^0}{\sqrt{1-\beta}}, \tag{60a}$$

wenn

$$x_i^0 = \varkappa_0 a_i \tag{60b}$$

gesetzt wird. Also können wir nach (56), (58) und (60a) schreiben:

$$w_i = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0}\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - \frac{1}{x_i^{0 2}} \log(1+x_i)\right]. \tag{61}$$

Nun entwickeln wir, indem wir die Änderung der D.K. als klein gegenüber der D.K. D_0, d. h. β als klein gegen 1 ansehen:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} = 1 + \frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots \tag{61a}$$

und

$$\log(1+x_i) = \log(1+x_i^0) + \frac{1}{1+x_i^0}(x_i - x_i^0) - \frac{1}{(1+x_i^0)^2}\frac{(x_i-x_i^0)^2}{2} + \cdots$$

mit

$$(x_i - x_i^0) = x_i^0\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - 1\right) = x_i^0\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right),$$

$$(x_i - x_i^0)^2 = x_i^{0 2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - 1\right)^2 = x_i^{0 2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right)$$

. . . .

oder

$$\log(1+x_i) = \log(1+x_i^0) + \frac{x_i^0}{1+x_i^0}\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right) - \frac{1}{2}\frac{x_i^{0 2}}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right) + \cdots. \tag{61b}$$

Dann ergibt sich aus (61) nach (61a) und (61b) leicht:

$$w_i = w_i^0 + w_i^* \tag{62}$$

mit

$$\overline{w_i^0} = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0 2}}\log(1+x_i^0)\right] \tag{62a}$$

und

$$w_i^* = \frac{\varepsilon_i z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{1+x_i^0}\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right) + \frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right) + \cdots\right]. \tag{62b}$$

Die beiden Anteile w_i^0 und w_i^* wollen wir nun zunächst getrennt behandeln. Der erste Anteil $\overline{w_i^0}$, welcher den Ausdruck darstellt der für w_i gelten würde, wenn die D. K. konzentrationsunabhängig wäre, enthält zunächst einen konzentrationsunabhängigen Anteil, welcher die Ladungsarbeit

$$\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i}$$

des Ions in unendlich verdünnter Lösung darstellt. Man erkennt das leicht, wenn man

$$\log(1+x_i^0)$$

nach Potenzen von x_i^0 entwickelt. Dann wird nämlich:

$$\overline{w_i^0} = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0 2}}\left(x_i^0 - \frac{x_i^{0 2}}{2} + \frac{x_i^{0 3}}{3} - \cdots\right)\right]$$

oder

$$\overline{w_i^0} = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{3}x_i^0 + \cdots\right].$$

Dieser konzentrationsunabhängige Anteil kann in das betreffende ζ_i einbezogen werden, indem man setzt:

$$\zeta_i' = \zeta_i + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i}$$

und

$$w_i^0 = \overline{w_i^0} - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i}. \tag{62c}$$

Wir dürfen dann also den Zusatz W zum thermodynamischen Potential

$$\bar{Z} = N_0\zeta_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i\zeta_i + kT\{N_0 \log c_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i \log c_i\}$$

der idealen Lösung auch schreiben:

$$W = W^0 + W^* \tag{63}$$

mit

$$W^0 = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i^0 \tag{63a}$$

und

$$W^* = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i^*. \tag{63b}$$

Dabei ist dann nach (62a) und (62c):

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0^2}}\log(1 + x_i^0)\right].$$

Da $x_i^0 = \varkappa_0 a_i$ ist, so können wir statt dessen auch schreiben

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0}\varkappa_0\left[-\frac{1}{2x_i^0} + \frac{1}{x_i^{0^2}} - \frac{1}{x_i^{0^3}}\log(1 + x_i^0)\right].$$

Führen wir noch die bereits in der ersten Notiz (I) benutzte Funktion

$$\chi(x_i^0) = 3\left[\frac{1}{2x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0^2}} + \frac{1}{x_i^{0^3}}\log(1 + x_i^0)\right] \quad (64)$$

ein, welche für $x_i^0 << 1$ entwickelt gibt:

$$\chi(x_i^0) = 1 - \frac{3}{4}x_i^0 + \frac{3}{5}x_i^{0^2} - \frac{3}{6}x_i^{0^3} + \cdots, \quad (64a)$$

so erhalten wir für w_i^0 die endgültige Form

$$w_i^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D_0}\varkappa_0\,\chi(x_i^0). \quad (65)$$

a) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen.

Wir wollen nun zunächst die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und später den des Wassers berechnen. Aus den w_i ergibt sich der $\log f_i$ für die Ionen nach (16) zu:

$$\log f_i = \frac{1}{kT}\frac{\partial W}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i}\right]. \quad (66)$$

Wir zerlegen $\log f_i$ in zwei Anteile und schreiben:

$$\log f_i = (\log f_i)^0 + (\log f_i)^* \quad (66a)$$

mit

$$(\log f_i)^0 = \frac{1}{kT}\frac{\partial W^0}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i^0 + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j^0}{\partial N_i}\right] \quad (66b)$$

und

$$(\log f_i)^* = \frac{1}{kT}\frac{\partial W^*}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i^* + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j^*}{\partial N_i}\right]. \quad (66c)$$

Der erste Anteil $(\log f_i)^0$ stellt den Ausdruck dar, welcher für $\log f_i$ gelten würde, wenn die D. K. von der Konzentration unabhängig wäre, der zweite Anteil $(\log f_i)^*$ rührt von der Veränderung der D. K. her. Wir berechnen zuerst den ersten Anteil nach (66b). Zunächst ist nach (65)

$$\frac{\partial w_j^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{3D_0}\left[\chi(x_j^0) + x_j^0\frac{\partial \chi(x_j^0)}{\partial x_j^0}\right]\frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i};$$

weil

$$\varkappa_0 \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = x_j^0 \frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i}.$$

Führen wir die ebenfalls bereits in der ersten Notiz (I) benutzte Funktion

$$\sigma(x_i^0) = \chi(x_i^0) + x_i^0\frac{\partial \chi(x_i^0)}{\partial x_i^0}$$

$$= 3\left[\frac{1}{x_i^{0^2}} - \frac{1}{x_i^{0^2}}\frac{1}{1 + x_i^0} - \frac{2}{x_i^{0^3}}\log(1 + x_i^0)\right] \quad (68)$$

ein, welche für $x_i^0 << 1$ entwickelt gibt:

$$\sigma(x_i^0) = 1 - \frac{3}{2}x_i^0 + \frac{9}{5}x_i^{0^2} - 2x_i^{0^3} + \cdots, \quad (68a)$$

so können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial w_j^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{3D_0}\sigma(x_j^0)\frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i}. \quad (69)$$

Nun war weiter nach (60)

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{\sum_{i=1}^{s} n_k z_k^2}. \quad (70)$$

Hierin führen wir folgende Abkürzungen ein: Wir setzen

$$n_k z_k^2 = J_k, \quad (70)$$

$$\sum_{k=1}^{s} n_k z_k^2 = \sum_{k=1}^{s} J_k = J, \quad (71a)$$

und nennen nach einem Vorschlage von Bjerrum J_k die „ionale Konzentration der k-ten Ionensorte" und J die „totale ionale Konzentration" oder schlechthin die „ionale Konzentration der Lösung" (die hier also in Anzahlen pro cm³ gemessen werden). Dann wird

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{J} \quad (72)$$

und

$$\frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i} = \frac{\varkappa_0}{2J}\frac{\partial J}{\partial N_i}. \quad (73)$$

Da nun nach (43) und (71a)

$$J = \sum_{k=1}^{s}\frac{N_k z_k^2}{N_0 v_0 + \sum_{k=1}^{s} N_k v_k},$$

ist, so wird

$$\frac{\partial J}{\partial N_i} = \frac{z_i^2}{V} - \frac{v_i}{V}J.$$

Vernachlässigen wir das zweite Glied, was bedeutet, daß wir das von den Ionen eingenommene Volumen als klein gegenüber dem der Lösung ansehen[1]), so können wir auch schreiben:

1) Dies könnte bei konzentrierteren Lösungen auf den ersten Blick etwas bedenklich erscheinen. Indessen beträgt das von den Ionen eingenommene Volumen selbst in Lösungen von der Konzentration einiger Mole im Liter, wie man aus der Dichte der Lösung berechnen kann, der Größenordnung nach etwa 10 Proz. des Gesamtvolumens, und dem entspricht der bei der Vernachlässigung gemachte Fehler. Da der Einfluß der Änderung der D. K. andererseits viel größer ist, und wir bei den Ansätzen, welche überhaupt der Rechnung zugrunde liegen, keine große Genauigkeit erwarten können, wollen wir zur Vereinfachung vorläufig dieses Glied ruhig streichen.

$$\frac{\partial J}{\partial N_i} = \frac{z_i^2}{V},$$

und demnach wird nach (73):

$$\frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i} = \frac{\varkappa_0}{2J}\frac{z_i^2}{V} \quad (74)$$

und nach (69):

$$\frac{\partial w_j^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{3 D_0}\frac{\varkappa_0}{2J}\frac{z_i^2}{V}\sigma(x_j^0). \quad (75)$$

Hieraus ergibt sich schließlich nach (65), (66b) und (70):

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\frac{\varkappa_0}{3}\left[2\chi(x_i^0) + \sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{J}\sigma(x_j^0)\right]. \quad (76)$$

Sind alle x_i^0 d. h. aber alle a_i einander gleich: $x_i^0 = x^0$, $a_i = a$, so wird dies, wie man auf Grund der Ausdrücke (64) und (68) für die Funktionen χ und σ leicht feststellt:

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\frac{\varkappa_0}{1+\varkappa_0 a}, \quad (77)$$

da $x^0 = \varkappa^0 a$ ist, und das ist das bereits früher angegebene Resultat.

Es bleibt uns nun noch übrig den Anteil $(\log f_i)^*$ zu berechnen, welcher von der Veränderlichkeit der D. K. herrührt und sich nach (66c) aus (62b) berechnet.

Hiernach wird zunächst:

$$\frac{\partial w_j^*}{\partial N_i} = \frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D_0 a_j}\left[-\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial x_j^0}{\partial N_i}$$
$$+\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D_0 a_j}\left[\frac{1}{1+x_j^0}\left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\beta+\cdots\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial \beta}{\partial N_i}, \quad (78)$$

wenn wir in der Entwicklung soweit gehen, daß wir im Endresultat für $\log f_i$ alle Glieder, welche von höherer als zweiter Ordnung in den Konzentrationen sind, vernachlässigen. Nun wird nach (74) und (60b) unter der dort angegebenen Vernachlässigung:

$$\frac{\partial x_j^0}{\partial N_i} = \frac{\varkappa_0 a_j}{2J}\frac{z_i^2}{V}. \quad (79)$$

Weiter wird nach der Definition (57a) von β:

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_i} = \frac{\beta_i}{V} - \frac{v_i \beta}{V},$$

oder unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes, welche wieder bedeutet, daß wir das von den Ionen eingenommene Volumen als klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ansehen:

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_i} = \frac{\beta_i}{V}. \quad (80)$$

Setzt man (79) und (80) in (78) ein und bildet unter Benutzung des Ausdruckes (62b) für w_i^* den Ausdruck (66c), so erhält man nach Potenzen der Konzentrationen geordnet:

$$(\log f_i)^* = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\frac{1}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\beta$$
$$+\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T}\beta_i \cdot \sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{a_j}\frac{1}{1+x_j^0}$$
$$-\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T}\frac{\varkappa_0 \beta}{2}\sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{J}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}$$
$$+\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\beta^2\frac{1}{a_i}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]$$
$$+\frac{\varepsilon^2}{D_0 k T}\beta_i \beta \sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{a_j}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_j^0}+\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\right]+\cdots. \quad (81)$$

Nun war β_i nach (57) eine Abkürzung für α_i/D_0 und β nach (57a) für $\frac{1}{D_0}\sum_{i=1}^{s}\alpha_i n_i$. Dieses haben wir jetzt in (81) einzuführen. Wir wollen außerdem gleich alle Konzentrationen in Mol pro Liter ausdrücken. Dazu benutzen wir den Ansatz (46), in welchem die Größen δ_i angeben, um wieviel die D. K. einer Lösung, welche ein Mol der Ionensorte i im Liter enthält, durch die Anwesenheit dieser Ionensorte herabgesetzt ist. Schließlich führen wir die „ionalen Konzentrationen"

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2 = \frac{1000\, n_i z_i^2}{\mathsf{N}} = \frac{1000\, J_i}{\mathsf{N}} \quad (82)$$

und die totale „ionale Konzentration"[1])

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{s}\Gamma_i = \sum_{i=1}^{s}\gamma_i z_i^2 = \frac{1000\, J}{\mathsf{N}} \quad (82a)$$

ein, jetzt gemessen in Mol pro Liter. Dann wird

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 \mathsf{N}}{D_0 k T}\frac{1}{1000}}\cdot\sqrt{\Gamma}, \quad (83)$$

und man erhält für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten nach (66a), (76) und (81):

$$\log f_i = (\log f_i)^0 + (\log f_i)^* \quad (84)$$

mit

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 \mathsf{N}}{D_0 k T}\frac{1}{1000}}$$
$$\cdot\sqrt{\Gamma}\frac{1}{3}\left[2\chi(x_i^0) + \sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{\Gamma}\sigma(x_j^0)\right] \quad (84a)$$

und

1) Diese ist also (bis auf den Unterschied von γ und γ') das Doppelte der von M. Lewis als "ionic strength" bezeichneten Größe $\sum_{i=1}^{s}\gamma_i' z_i^2$.

$$(\log f_i)^* = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0^2 kT}\frac{1}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j + \frac{\varepsilon^2}{2D_0^2 kT}\delta_i\sum_{j=1}\frac{\Gamma_j}{a_j}\frac{1}{1+x_j^0}$$
$$-\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0^2 kT}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 \mathrm{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)\sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{\Gamma}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}$$
$$+\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0^3 kT}\frac{1}{a_i}\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)^2\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]$$
$$+\frac{\varepsilon^2}{D_0^3 kT}\delta_i\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)\sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{a_j}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_j^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\right]+\cdots. \quad (84\text{b})$$

Dabei war x_i^0 eine Abkürzung für $x_0 a_i$, also ist nach (83):

$$x_i^0 = a_i\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\mathrm{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}. \quad (84\text{c})$$

Setzt man die Zahlenwerte für die universellen Konstanten ein, so wird für 25° C unter Benutzung des nach Drude interpolierten Wertes $D_0 = 78{,}77$, wenn man noch mit Briggschen statt mit natürlichen Logarithmen rechnet, zahlenmäßig:

$$^{10}\log f_i = (^{10}\log f_i)^0 + (^{10}\log f_i)^* \quad (85)$$

mit

$$(^{10}\log f_i)^0 = -z_i^2\cdot 0{,}354\sqrt{\Gamma}\frac{1}{3}\left[2\chi(x_i^0)+\sum_{j=1}\frac{\Gamma_j}{\Gamma}\sigma(x_j^0)\right], \quad (85\text{a})$$

und

$$(^{10}\log f_i)^* = 0{,}0194\cdot 10^{-8}\left[\frac{z_i^2}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j+\delta_i\sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{a_j}\frac{1}{1+x_j^0}\right]$$
$$-0{,}00225\sqrt{\Gamma}\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)\sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{\Gamma}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}$$
$$+0{,}000246\cdot 10^{-8}\left\{\frac{z_i^2}{a_i}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)^2\right.$$
$$\left.+2\delta_i\left(\sum_{j=1}^{s}\delta_j\gamma_j\right)\sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{a_j}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_j^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\right]\right\}, \quad (85\text{b})$$

wobei

$$x_i^0 = a_i x_0 = a_i\cdot 0{,}232\cdot 10^8\sqrt{\Gamma}, \quad (85\text{c})$$

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2, \quad (85\text{d})$$

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{s}\Gamma_i = \sum_{i=1}^{s}\gamma_i z_i^2, \quad (85\text{e})$$

b) Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Wassers.

Wir berechnen nun noch den Aktivitätskoeffizienten des Wassers; für diesen ist nach (16):

$$\log f_0 = \frac{1}{kT}\frac{\partial W}{\partial N_0} = \frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{s}\frac{\partial w_i}{\partial N_0}, \quad (86)$$

da w_0 den Wert o hat.

Wie bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen zerlegen wir $\log f_0$ in zwei Anteile:

$$\log f_0 = (\log f_0)^0 + (\log f_0)^* \quad (87)$$

mit

$$(\log f_0)^0 = \frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{s}N_i\frac{\partial w_i^0}{\partial N_0} \quad (87\text{a})$$

und

$$(\log f_0)^* = \frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{s}N_i\frac{\partial w_i^*}{\partial N_0}, \quad (87\text{b})$$

von denen der erste Anteil $(\log f_0)^0$ den Ausdruck darstellt der für $\log f_0$ gelten würde, wenn die D. K. von der Konzentration unabhängig wäre, und der zweite Anteil $(\log f_0)^*$ von der Veränderung der D. K. herrührt.

Analog (69) erhalten wir zunächst

$$\frac{\partial w_i^0}{\partial N_0} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 D_0}\sigma(x_i^0)\frac{\partial x_0}{\partial N_0} \quad (87\text{c})$$

mit der durch (68) definierten Funktion $\sigma(x_i^0)$. Nun wird gemäß der Definition von x_0:

$$\frac{\partial x_0}{\partial N_0} = -\frac{x_0}{2}\frac{v_0}{V}. \quad (87\text{d})$$

Also ergibt sich nach (87 c) und 87 a):

$$(\log f_0)^0 = \frac{1}{6}\frac{\varepsilon^2}{D_0 kT}x_0 v_0\sum_{i=1}^{s}J_i\sigma(x_i^0), \quad (88)$$

denn es ist definitionsgemäß

$$J_i = \frac{N_i z_i^2}{V}.$$

Wir haben nun noch den zweiten Anteil

$(\log f_0)^*$ zu berechnen. Analog (78) wird zunächst:

$$\frac{\partial w_i^*}{\partial N_0} = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[-\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial x_i^0}{\partial N_0} + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{1+x_i^0}\left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\beta+\cdots\right) + \frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial \beta}{\partial N_0}.$$

Dabei ist nach (87 d) und (60 b)

$$\frac{\partial x_i^0}{\partial N_0} = -\frac{x^0 a_i}{2}\frac{v_0}{V},$$

und weiter nach (57 a)

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_0} = -\beta\frac{v_0}{V}.$$

Also wird

$$\frac{\partial w_i^*}{\partial N_0} = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{D_0}x_0 v_0\frac{\beta}{2}\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{(1+x_i^0)^2} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0}v_0\beta\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0}v_0\beta^2\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right].$$

Führt man wieder die ionalen Konzentrationen J_i ein, so wird nach (87 b):

$$(\log f_0)^* = \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}x_0 v_0\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{(1+x_i^0)^2} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}v_0\beta\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}v_0\beta^2\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right].$$

Setzt man hierin für β seinen Ausdruck nach (57) und (57 a) ein, drückt weiter alle Konzentrationen nach (47), (82) und (82 a) in Mol pro Liter aus und führt statt des Molekülvolumens v_0 des Wassers dessen Molekularvolumen $\mathfrak{v}_0$ ein gemäß:

$$\mathfrak{v}_0 = \mathsf{N} v_0, \tag{89}$$

so wird schließlich:

$$\log f_0 = (\log f_0)^0 + (\log f_0)^* \tag{90}$$

mit

$$(\log f_0)^0 = \frac{\mathfrak{v}_0}{1000}\frac{\varepsilon^2}{6D_0 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\mathsf{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}\sum_{i=1}^{s}\Gamma_i\sigma(x_i^0) \tag{90a}$$

und

$$\begin{aligned}(\log f_0)^* = \frac{\mathfrak{v}_0}{1000}\Bigg\{&-\frac{\varepsilon^2}{2D_0^2 kT}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\\ &+\frac{\varepsilon^2}{2D_0^2 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\mathsf{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{(1+x_i^0)^2}\\ &-\frac{\varepsilon^2}{2D_0^3 kT}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)^2\left(\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]+\cdots\right\}\end{aligned} \tag{90b}$$

Das Molekularvolumen $\mathfrak{v}_0$ des Wassers bei 25^0 C berechnet sich aus der Dichte $\varrho_0^{25^0} = 0{,}997071$ zu:

$$\mathfrak{v}_0 = \frac{M_0}{\varrho_0^{25^0}} = \frac{18{,}016}{0{,}997071} = 18{,}07. \tag{91}$$

Setzt man dies und die Werte für die universellen Konstanten, sowie $D_0 = 78{,}77$ in die Ausdrücke (90 a) und (90 b) ein und rechnet mit Briggschen Logarithmen, so wird zahlenmäßig für 25^0 C:

$${}^{10}\log f_0 = ({}^{10}\log f_0)^0 + ({}^{10}\log f_0)^* \tag{92}$$

mit

$$({}^{10}\log f_0)^0 = 0{,}002138\sqrt{\Gamma}\sum_{i=1}^{s}\Gamma_i\sigma(x_i^0) \tag{92a}$$

und

$$\begin{aligned}({}^{10}\log f_0)^* = &-0{,}000351\cdot 10^{-8}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\\ &+0{,}0000407\sqrt{\Gamma}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{(1+x_i^0)^2}\\ &-0{,}00000445\cdot 10^{-8}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)^2\left(\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_{i0}}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]\right),\end{aligned} \tag{92b}$$

wobei nach (85 c)

$$x_i^0 = a_i \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{\Gamma}. \qquad (92\,c)$$

Gemäß der Ableitung der $\log f_i$, $\log f_0$ als partielle Differentialquotienten des Zusatzes W zum thermodynamischen Potential der idealen Lösung ist es selbstverständlich, daß die angegebenen Ausdrücke für $\log f_i$ und $\log f_0$ die differentiellen Beziehungen erfüllen, welche, wie das zuerst Bjerrum angegeben hat, zwischen den Aktivitätskoeffizienten bestehen müssen[1]).

§ 8. Zahlenmäßige Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für ein-einwertige Elektrolyte.

a) Der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten.

Wir behandeln zunächst den einfachsten Fall einer reinen Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten. In diesem Falle ist $i = 1,2$; $z_1^2 = z_2^2 = 1$, $\Gamma_i = \gamma$, $\Gamma = 2\gamma$, wo γ die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter ist. Die den Elektrolyten charakterisierenden Konstanten sind:

$$\delta_1, \delta_2;\; a_1, a_2.$$

Für die D. K. gilt der Ansatz

$$D = D_0 - (\delta_1 + \delta_2)\gamma \qquad (93)$$

Wie bereits erwähnt, liegen unseres Wissens keine verwendbaren Messungen der D. K. wässeriger Lösungen vor, so daß der Wert von $(\delta_1 + \delta_2)$ unbekannt ist. Es bleibt uns daher zur Zeit nichts anderes übrig, als in folgender Weise vorzugehen: Wir sehen zu, ob es möglich ist durch passende Wahl der Konstanten die Aktivitätskoeffizienten in ihrer Konzentrationsabhängigkeit, wie sie sich aus den Messungen ergibt, mit Hilfe der theoretischen Formel darzustellen. Dazu werden wir $\log f = {}^1/_2 \log f_1 f_2$ nach der theoretischen Formel für verschiedene Werte der Konstanten berechnen und die so erhaltenen Kurven mit den aus den Experimenten gefundenen vergleichen. Dabei wollen wir die Zahl der zur Verfügung stehenden Konstanten von vornherein dadurch einschränken, daß wir annehmen, die a_i beider Ionen könnten einander gleichgesetzt werden:

$$a_1 = a_2 = a; \quad x^0_1 = x_2^0 = x^0. \qquad (93\,a)$$

Dann enthält der theoretische Ausdruck für $\log f$, wie man unschwer feststellt, die Konstanten δ_1 und δ_2 nicht einzeln, sondern nur ihren Mittelwert:

$$\bar{\delta} = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}, \qquad (94)$$

so daß wir mit der Annahme gleicher Radien die Zahl der Konstanten in dem Ausdruck für f auf 2 reduziert haben. Die Einzelaktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 enthalten dagegen noch 3 Konstanten, nämlich δ_1, δ_2, a, und zwar δ_1 und δ_2 eben nicht in der Kombination (94)[1]). Erst wenn $\delta_1 = \delta_2$, reduziert sich auch für f_1 und f_2 die Zahl der Konstanten auf 2[2]).

Wir berechnen also zunächst nach der theoretischen Formel für verschiedene Werte von a und $\bar{\delta}$ den Wert von

$${}^{10}\log f = \frac{1}{2}\, {}^{10}\log f_1 f_2.$$

Man verifiziert leicht, daß im Falle ein-einwertiger Elektrolyte sich unter der Annahme gleicher Radien aus den allgemeinen Formeln (85) bis (85 c) für ${}^{10}\log f$ ergibt:

$${}^{10}\log f = ({}^{10}\log f)^0 + ({}^{10}\log f)^* \qquad (95)$$

mit

$$({}^{10}\log f)^0 = -0{,}354\sqrt{2\gamma}\,\frac{1}{1+x^0} \qquad (95\,a)$$

und

$$({}^{10}\log f)^* = \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\, 2\bar{\delta}\cdot 2\gamma\, \frac{1}{1+x^0} - 0{,}00225\,\bar{\delta}\,(2\gamma)^{3/2}\, \frac{1}{(1+x^0)^2} + \frac{0{,}000\,246\cdot 10^{-8}}{a}\, 3\bar{\delta}\,(2\gamma)^2 \cdot \left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+x^0} + \frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+x^0)^2}\right]; \qquad (95\,b)$$

dabei ist

$$x^0 = a\cdot 0{,}232\cdot 10^8\sqrt{2\gamma}, \qquad (95\,c)$$

und die Zahlenkoeffizienten gelten wieder für 25° C.

Den folgenden Tabellen II und III entnimmt man die hiernach berechneten Werte von ${}^{10}\log f$ für ein Konzentrationsgebiet von $\gamma = 0$ bis $\gamma = 5$ Mol pro Liter[3]), dabei besitzen die Konstanten die Werte $a = 2\cdot 10^{-8}$, $3\cdot 10^{-8}$ cm., $\bar{\delta} = 0$, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10. Die Tabelle II gilt für $a = 2\cdot 10^{-8}$, die Tabelle III für $a = 3\cdot 10^{-8}$ cm. In der ersten Spalte hinter

1) Vgl. auch (V). Zur Kontrolle der Rechnung wurden diese Beziehungen, die bis auf die von der Vernachlässigung der Ionenvolumina herrührenden Abweichungen erfüllt sind, verifiziert.

1) In § 12 werden wir kurz auf die Einzelaktivitätskoeffizienten eingehen.

2) Es wird dann natürlich $f_1 = f_2 = f$.

3) Bei höheren Konzentrationen müßte man weitere Glieder in der Entwicklung für $({}^{10}\log f)^*$ berücksichtigen; für hohe Werte von $\bar{\delta}$ ist übrigens sicher der lineare Ansatz für die D. K. für so hohe Konzentrationen unzulässig; deshalb geben wir für die höchsten Werte von $\bar{\delta}$ die Zahlenwerte nicht bis zu $\gamma = 5$ an.

Tabelle II.

$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$({}^{10}\log f)^0$ $\bar{\delta}=0$	$({}^{10}\log f)^*$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	${}^{10}\log f$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$
0.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	−0,131	+0,006	+0,009	+0,013	+0,016	+0,019	−0,125	−0,122	−0,118	−0,115	−0,112
0,5	1,0	1,000	−0,242	+0,023	+0,036	+0,048	+0,061	+0,075	−0,219	−0,206	−0,194	−0,181	−0,167
1.0	2,0	1,414	−0,302	+0,045	+0,071	+0,097	+0,125	+0,159	−0,257	−0,231	−0,205	−0,177	−0,143
2,0	4,0	2,000	−0,367	+0,082	+0,130	+0,186	+0,244	+0,309	−0,285	−0,237	−0,181	−0,123	−0,058
3,0	6,0	2,449	−0,406	+0,115	+0,190	+0,275	+0,371	+0,468	−0,291	−0,216	−0,121	−0,035	+0,062
4,0	8,0	2,828	−0,433	+0,151	+0,251	+0,370	+0,507	+0,661	−0,282	−0,182	−0,063	+0,064	+0,228
5,0	10,0	3,162	−0,454	+0,184	+0,315	+0,470	+0,652	+0,858	−0,270	−0,139	+0,016	+0,168	+0,404

Tabelle III.

$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$({}^{10}\log f)^0$ $\bar{\delta}=0$	$({}^{10}\log f)^*$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=8$	$\bar{\delta}=10$	${}^{10}\log f$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=8$	$\bar{\delta}=10$
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	−0,120	+0,005	+0,006	+0,007	+0,009	+0,011	+0,016	+0,019	−0,115	−0,114	−0,113	−0,111	−0,109	−0,104	−0,101
0,5	1,0	1,000	−0,209	+0,013	+0,019	+0,027	+0,033	+0,041	+0,057	+0,073	−0,196	−0,190	−0,182	−0,176	−0,168	−0,152	−0,136
1,0	2,0	1,414	−0,252	+0,025	+0,037	+0,053	+0,068	+0,084	+0,109	+0,157	−0,227	−0,215	−0,199	−0,184	−0,169	−0,143	−0,095
2,0	4,0	2,000	−0,296	+0,042	+0,068	+0,097	+0,128	+0,162	+0,239	+0,327	−0,254	−0,228	−0,199	−0,168	−0,134	−0,057	+0,031
3,0	6,0	2,449	−0,321	+0,059	+0,098	+0,141	+0,190	+0,245	+0,372	+0,520	−0,262	−0,225	−0,180	−0,131	−0,076	+0,051	+0,199
4,0	8,0	2,828	−0,348	+0,078	+0,130	+0,192	+0,262	+0,343	—	—	−0,270	−0,218	−0,156	−0,086	−0,005	—	—
5,0	10,0	3,162	−0,349	+0,092	+0,158	+0,235	+0,326	+0,433	—	—	−0,257	−0,191	−0,114	−0,023	+0,116	—	—

den Konzentrationsangaben (γ, 2γ, $\sqrt{2\gamma}$) sind jeweils die Werte von $({}^{10}\log f)^0$ eingetragen; es sind dies diejenigen Werte, die sich nach der Theorie für ${}^{10}\log f$ ergeben würden, wenn D **konzentrationsunabhängig** (d. h. $\bar{\delta} = 0$) wäre. Die folgende Gruppe von 5 bzw. 7 Spalten enthält jeweils die Werte von $({}^{10}\log f)^*$, d. h. den Anteil von ${}^{10}\log f$, welcher von der Konzentrationsabhängigkeit der D. K. herrührt für die Werte $\bar{\delta} = 2, 3, 4, 5, 6$, und in Tabelle III auch $\bar{\delta} = 8, 10$; und die letzte Gruppe von 5 bzw. 7 Spalten jeweils die Werte von ${}^{10}\log f$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\delta}$.

Wir geben außerdem die Resultate in graphischer Darstellung wieder. In Fig. 2 sind als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ als ausgezogene Kurven die berechneten Werte für ${}^{10}\log f$ eingezeichnet, wie sie sich für $a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm für die verschiedenen $\bar{\delta}$-Werte ergeben und in der Tab. II mitgeteilt sind; die gestrichelte Kurve stellt $({}^{10}\log f)^0$ dar, und die eingezeichnete Gerade das universelle Grenzgesetz, dem alle Kurven mit abnehmender Konzentration zustreben (d. h. die Tangente aller Kurven im Nullpunkt). Fig. 3 zeigt dasselbe für den Wert $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Der Anteil $({}^{10}\log f)^*$ hat nun zufälligerweise eine sehr angenehme Eigenschaft. Es zeigt sich nämlich, daß er für die praktisch in Betracht kommenden Werte der Konstanten a, $\bar{\delta}$ nahe linear mit der Konzentration anwächst, obwohl er sich aus einer Summe von Gliedern zusammensetzt, die nach (95b) im wesentlichen mit den Potenzen 1, 3/2, 2 von 2γ gehen. Um dies zu verdeutlichen, bringen wir die Fig. 4 und 5, in denen $({}^{10}\log f)^*$ für die verschiedenen Werte von a und $\bar{\delta}$ aufgetragen

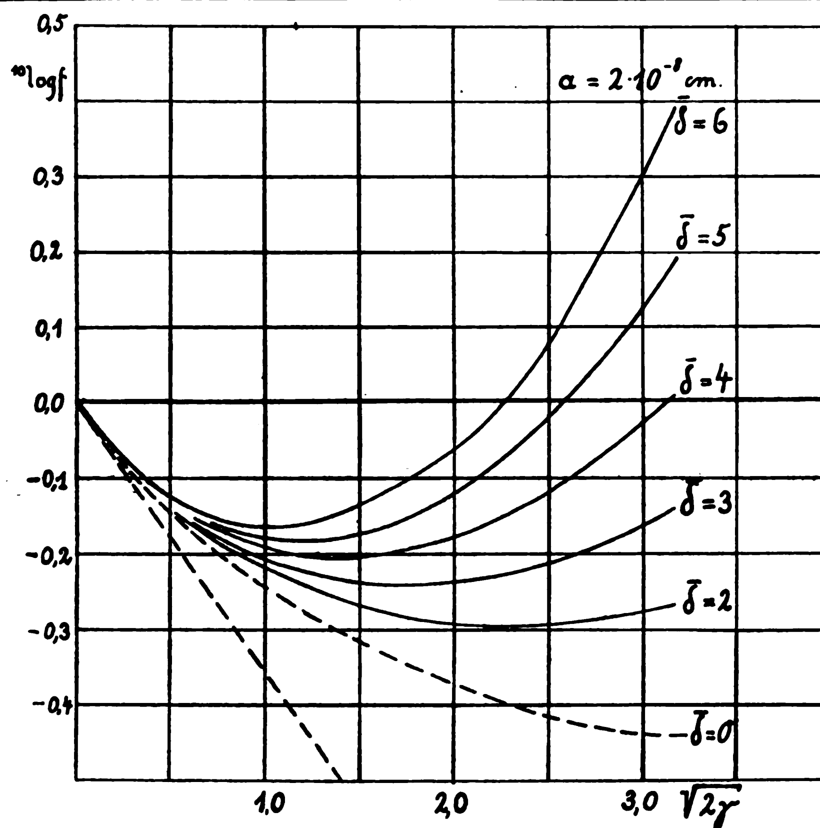

0,5
$^{10}\log f$
$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm.
$\bar{\delta} = 6$
0,3
$\bar{\delta} = 5$
0,2
0,1
$\bar{\delta} = 4$
0,0
−0,1
$\bar{\delta} = 3$
−0,2
$\bar{\delta} = 2$
−0,3
−0,4
$\bar{\delta} = 0$
1,0
2,0
3,0
$\sqrt{2\gamma}$

Fig. 2.

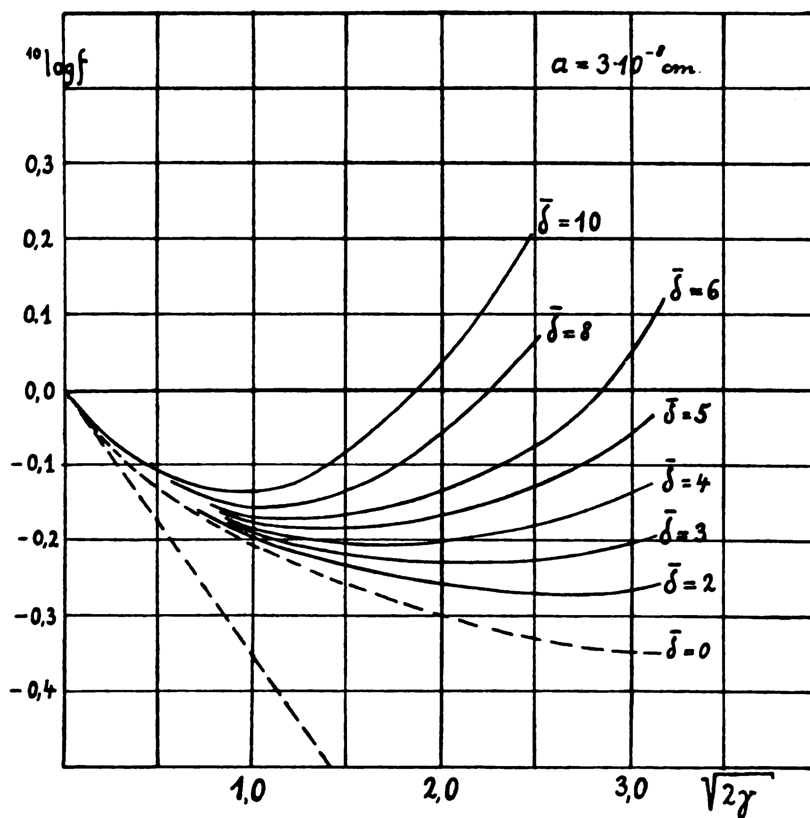

$^{10}\log f$
$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm.
0,3
$\bar{\delta} = 10$
0,2
$\bar{\delta} = 6$
0,1
$\bar{\delta} = 8$
0,0
$\bar{\delta} = 5$
−0,1
$\bar{\delta} = 4$
$\bar{\delta} = 3$
−0,2
$\bar{\delta} = 2$
−0,3
$\bar{\delta} = 0$
−0,4
1,0
2,0
3,0
$\sqrt{2\gamma}$

Fig. 3.

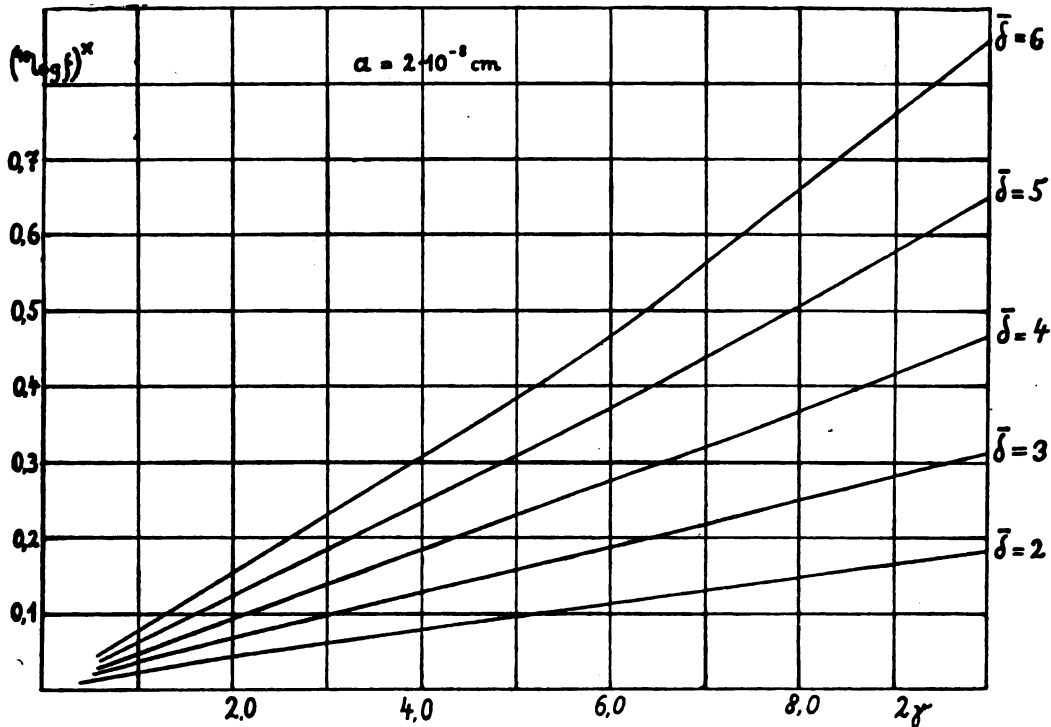


Fig. 4.

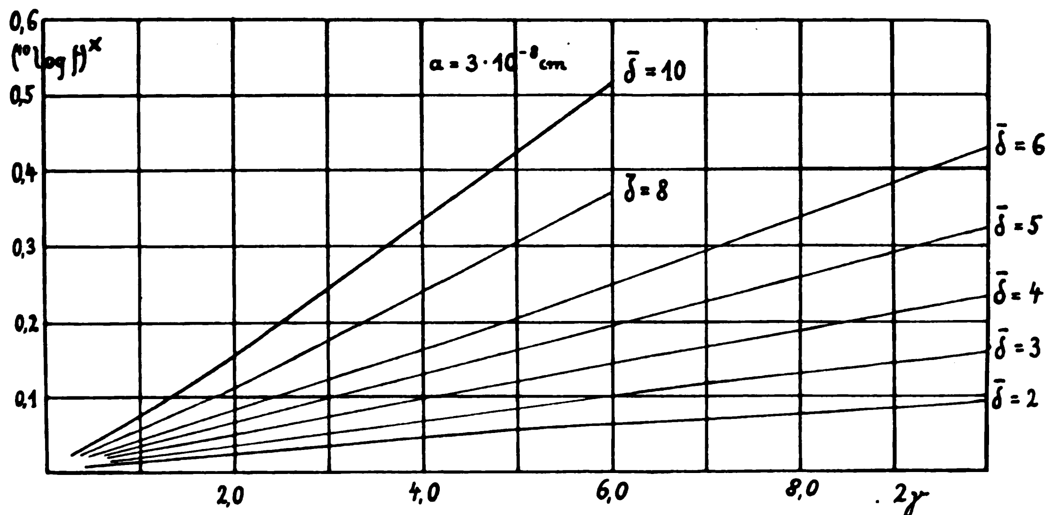


Fig. 5.

ist, und zwar als Funktion von 2γ. Schließlich ist in Fig. 6 an einem Beispiel ($a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $\bar{\delta} = 5$) gezeigt, wie sich die einzelnen Glieder der Entwicklung (95 b) für $(^{10}\log f)^*$ zu der annähernd linearen Funktion zusammensetzen. Die gestrichelten Kurven entsprechen den drei Gliedern von (95 b), wie das durch die angeschriebenen **Potenzen von 2γ kenntlich gemacht** ist.

Will man eine einfache, praktisch leicht verwendbare Formel für $^{10}\log f$ haben, so wird man also versuchen zu setzen:

$$(^{10}\log f)^* = C \cdot 2\gamma, \qquad (96)$$

wo C eine Konstante ist, und damit nach (95) bis (95 c):

$$^{10}\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma; \qquad (97)$$

dabei ist gesetzt:

$$A = a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8. \qquad (97\,a)$$

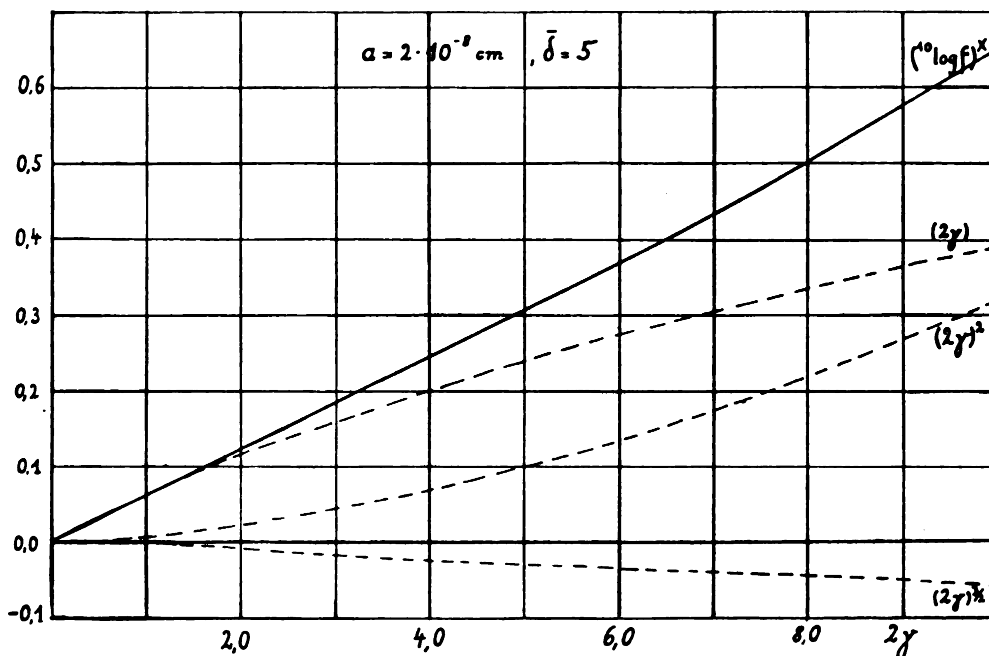


Fig. 6.

Ehe wir an Hand des experimentellen Materials zeigen, daß sich der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ein-einwertiger Elektrolyte in der Tat durch eine Formel der Form (97) recht gut darstellen läßt, wollen wir in derselben Weise, wie dies hier für den Elektrolyten geschah, zahlenmäßig auch noch den Aktivitätskoeffizienten des Wassers in Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte berechnen.

b) Der Aktivitätskoeffizient des Wassers.

Unter der Annahme $a_1 = a_2 = a$ wird aus der allgemeinen Formel (92) bis (92c) im Falle ein-einwertiger Elektrolyte für 25° C:

$$ {}^{10}\log f_0 = ({}^{10}\log f_0)^0 + ({}^{10}\log f_0)^* \qquad (98)$$

mit

$$({}^{10}\log f_0)^0 = 0{,}002138\,(2\gamma)^{3/2}\,\sigma(x_0) \qquad (98\,a)$$

und

$$({}^{10}\log f_0)^* = -\frac{0{,}000351 \cdot 10^{-8}}{a}\,\bar{\delta}(2\gamma)^2\,\frac{1}{1+x_0} + 0{,}0000407\,\bar{\delta}(2\gamma)^{5/2}\,\frac{1}{(1+x_0)^2} - \frac{0{,}00000445 \cdot 10^{-8}}{a}\,2\bar{\delta}^2(2\gamma)^3 \cdot \left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+x_0} + \frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+x_0)^2}\right]. \qquad (98\,b)$$

Dabei ist

$$x_0 = a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{2\gamma} \qquad (98\,c)$$

und

$$\sigma(x_0) = \frac{3}{x_0^{\,3}}\left[(1+x_0) - \frac{1}{1+x_0} - 2\log(1+x_0)\right] \qquad (98\,d)$$

Diese Funktion σ ist in der ersten Arbeit (I) zahlenmäßig berechnet und graphisch dargestellt.

Nach diesen Formeln haben wir wie bei ${}^{10}\log f_0$ für die Werte $a = 2 \cdot 10^{-8}$, $3 \cdot 10^{-8}$ cm $\bar{\delta} = 2, 3, 4, 5, 6, (8, 10)$ ${}^{10}\log f_0$ berechnet. Die Werte sind in den beiden folgenden Tabellen IV und V mitgeteilt; Tabelle IV gilt für $a = 2 \cdot 10^{-8}$, Tab. V für $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm. $({}^{10}\log f_0)^*$ geben wir nicht besonders an. Bei den Konzentrationsangaben findet man noch $(2\gamma)^{3/2}$ angegeben, weil nach (98) bis (98c) in der Grenze für kleine Konzentrationen ${}^{10}\log f_0$ dieser Größe proportional wird. Außerdem geben die beiden Fig. 7 und 8 eine Darstellung von ${}^{10}\log f_0$ als Funktion von $(2\gamma)^{3/2}$. Die gestrichelten Kurven gelten für $\bar{\delta} = 0$, d. h. wenn die D. K. konzentrationsunabhängig ist. Die eingezeichneten Geraden stellen das Grenzgesetz dar, d. h. die Tangenten aller Kurven im Nullpunkt. Ihre Neigung beträgt nach (98a): 0,002138.

Wir verzichten hier auf eine nähere Diskussion der Ergebnisse für ${}^{10}\log f_0$, da es nicht unsere Absicht ist in dieser Arbeit diejenigen Fragen zu behandeln, bei denen der Aktivitätskoeffizient des Wassers eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung usw.) Nur auf das Charak-

Tabelle IV.

$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta}\, 2\gamma$.

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$(2\gamma)^{3/2}$	$({}^{10}\log f_0)^0$ $\bar{\delta} = 0$	${}^{10}\log f_0$ $\bar{\delta} = 2$	$\bar{\delta} = 3$	$\bar{\delta} = 4$	$\bar{\delta} = 5$	$\bar{\delta} = 6$
0,0	0,0	0,000	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	0,094	c,000143	0,000132	0,000128	0,000122	0,000116	0,000110
0,5	1,0	1,000	1,000	0,001191	0,000978	0,000863	0,000742	0,000616	0,000484
1,0	2,0	1,414	2,820	0,00278	0,00202	0,00159	0,00111	0,00060	0,00005
2,0	4,0	2,000	8,000	0,00616	0,00342	0,00167	0,00001	—0,00264	—0,00517
3,0	6,0	2,449	14,69	0,00970	0,00371	—0,00034	—0,00524	—0,01893	—0,02743
4,0	8,0	2,829	22,62	0,01302	0,00268	—0,00503	—0,01441	—0,02553	—0,03836
5,0	10,0	3,162	31,62	0,01630	0,00018	—0,01249	—0,02821	—0,04700	—0,06884

Tabelle V.

$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$.

γ	$(2\gamma)^{3/2}$	$({}^{10}\log f_0)^0$ $\bar{\delta} = 0$	${}^{10}\log f_0$ $\bar{\delta} = 2$	$\bar{\delta} = 3$	$\bar{\delta} = 4$	$\bar{\delta} = 5$	$\bar{\delta} = 6$	$\bar{\delta} = 8$	$\bar{\delta} = 10$
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0894	0,000126	0,000117	0,000116	0,000113	0,000109	0,000104	0,000099	0,000092
0,5	1,000	0,000941	0,000825	0,000764	0,000697	0,000626	0,000555	0,000417	0,000230
1,0	2,820	0,002095	0,00170	0,00147	0,00121	0,00095	0,00065	0,000005	—0,00072
2,0	8,000	0,00432	0,00288	0,00195	0,00101	0,00015	—0,00145	—0,00446	—0,01006
3,0	14,69	0,00657	0,00364	0,00157	—0,00089	0,00375	—0,0070	—0,01582	—0,02406
4,0	22,62	0,00873	0,00352	—0,00040	—0,00521	0,01090	—0,01748	—	—
5,0	31,62	0,01065	0,00278	—0,00345	—0,01122	0,02053	—0,03922	—	—

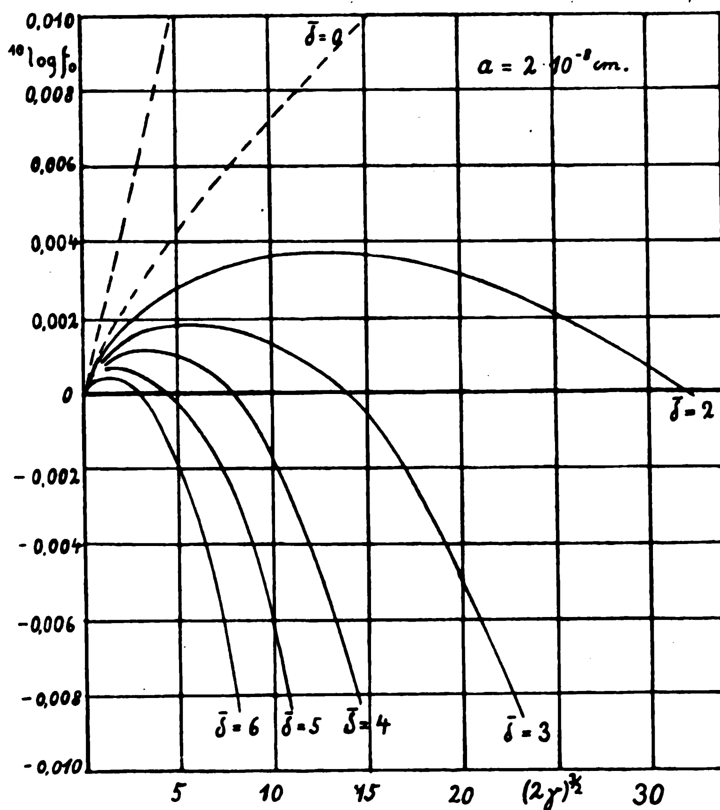


Fig. 7.

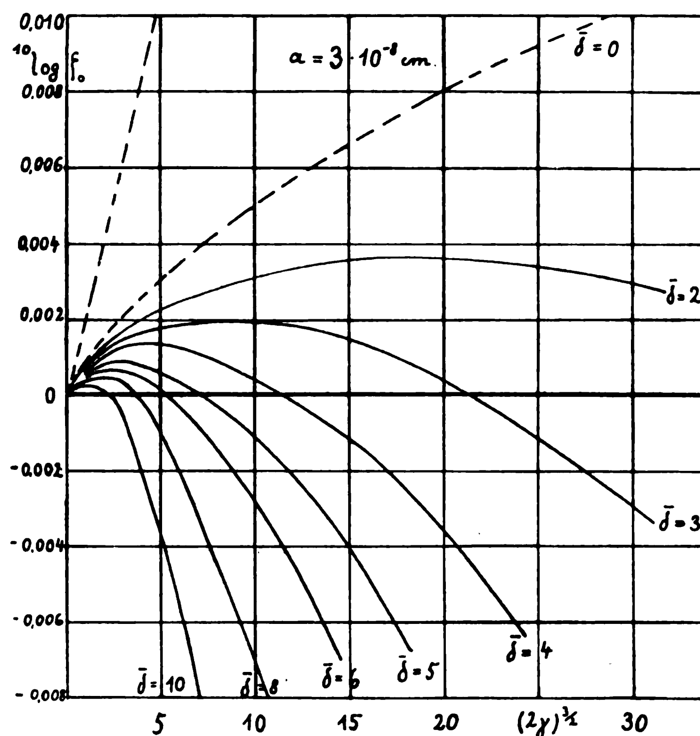


Fig. 8.

teristischste möchten wir aufmerksam machen: Während für den Elektrolyten bei kleinen Konzentrationen der log des Aktivitätskoeffizienten, $\log f$, negativ, also der Aktivitätskoeffizient f kleiner als 1 ist, ist für das Wasser bei kleinen Konzentrationen $\log f_0$ positiv, d. h. der Aktivitätskoeffizient f_0 größer als 1. Es entspricht das dem Umstand, daß man bei kleinen Konzentrationen elektrische Arbeit gewinnt, wenn man ein einzelnes Ion aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überführt, während man umgekehrt elektrische Arbeit leisten muß, um ein Wassermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überzuführen. Für höhere Konzentrationen kann der log des Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten, $\log f$, positiv, d. h. der Aktivitätskoeffizient f größer als 1 werden, entsprechend dem Umstand, daß man alsdann elektrische Arbeit leisten muß um ein Ion aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überzuführen. Andererseits kann der log des Aktivitätskoeffizienten des Wassers, $\log f_0$, für höhere Konzentrationen negativ, d. h. der Aktivitätskoeffizient kleiner als 1 werden, entsprechend dem Umstand, daß man dann elektrische Arbeit gewinnt, wenn man ein Wassermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überführt. Es ist aber bemerkenswert, daß nach der Theorie (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) der Zeichenwechsel vom $\log f$ und $\log f_0$ bei ein und derselben Elektrolytlösung nicht bei der gleichen Konzentration stattfindet, sondern wie man aus den berechneten Werten für die Aktivitätskoeffizienten (und übrigens auch aus dem Experiment) entnimmt, im allgemeinen für $\log f_0$ schon bei kleineren Konzentrationen als für $\log f$. Der Aktivitätskoeffizient von Elektrolyt und Wasser wird also nicht bei derselben Konzentration gleich 1.

II. Teil.

Vergleich mit der Erfahrung.

§ 9. Ein-einwertige Salze. *NaCl*, *LiCl* (und *KCl*).

Wir betrachten zunächst das Verhalten ein-einwertiger Elektrolyte und beschränken die Betrachtung auf solche Messungen, bei denen es sich um Potentialmessungen von Anordnungen handelt, in denen kein Diffusionspotential auftritt.

a) *NaCl*.

Als erstes nehmen wir die schon in § 4 herangezogenen Messungen von Allmand und Polack der Zelle

$$HgNa_x \mid NaCl \mid HgClHg,$$

für deren elektromotorische Kraft E nach (32d) bei 25° C gilt:

$$E = E_0 + 0{,}1183\ {}^{10}\log c f, \tag{99}$$

wobei

$$f = \sqrt{f_{Na} f_{Cl}} \tag{99a}$$

der Aktivitätskoeffizient des $NaCl$ ist. Wie schon in §4 ausgeführt, kann man daraus ${}^{10}\log f$ zunächst nur bis auf eine additive Konstante bestimmen, da E_0 unbekannt ist. Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{E}{0{,}1183} = \eta; \qquad \frac{E_0}{0{,}1183} = \eta_0, \tag{99b}$$

so wird

$$^{10}\log f + \eta_0 = \eta - {}^{10}\log c. \tag{99c}$$

Nun ist es übersichtlicher statt mit c mit $1000\, c/M_0$ zu rechnen, weil nach (27a) für kleine Konzentrationen $1000\, c/M_0$ nahe mit γ übereinstimmt. Setzen wir also

$$y_0 = \eta_0 - {}^{10}\log \frac{1000}{M_0}, \tag{99d}$$

so können wir (99c) auch schreiben

$$^{10}\log f + y_0 = \eta - {}^{10}\log \frac{1000\, c}{M_0}. \tag{99e}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite kann aus den Messungen berechnet werden, wenn man noch die Dichte der Lösung als Funktion der Konzentration kennt. Nennen wir den so berechneten Ausdruck y:

$$y = \eta - {}^{10}\log \frac{1000\, c}{M_0}, \tag{99f}$$

so gilt also

$$^{10}\log f + y_0 = y. \tag{99g}$$

Nun soll nach der Theorie sich ${}^{10}\log f$ in Abhängigkeit von γ sehr angenähert durch die Formel (97):

$$^{10}\log f = -\frac{0{,}354 \sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma \tag{100}$$

darstellen lassen; also soll nach der Theorie für y gelten:

$$y = y_0 - \frac{0{,}354 \sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma. \tag{101}$$

Dieser Ausdruck für y enthält drei verfügbare Konstanten: y_0, A, C. Zu ihrer Bestimmung sind drei Meßpunkte erforderlich. Es wurden hierzu die drei Meßpunkte bei den Konzentrationen $\gamma = 0{,}02$, $\gamma = 0{,}50$ und $\gamma = 5{,}41$ gewählt [1]). Die Werte der Konstanten ergaben sich für $NaCl$ zu:

$$y_0 = -17{,}9003; \; A = 0{,}545; \; C = 0{,}0445. \tag{102}$$

1) Die Bestimmung der Konstanten geschah nach folgender Methode. Seien $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ die drei Konzentrationen der Meßpunkte aus denen die Konstanten bestimmt werden sollen, dann setzen wir zunächst

$$\xi_1 = 2\gamma_1, \quad \xi_2 = 2\gamma_2, \quad \xi_3 = 2\gamma_3,$$

und nennen die zugehörigen Werte von y, wie sie sich aus den Messungen ergeben y_1, y_2, y_3. Dann sollen gelten:

$$y_i = y_0 - \frac{0{,}354 \sqrt{\xi_i}}{1 + A\sqrt{\xi_i}} + C \cdot \xi_i \qquad (i = 1, 2, 3); \tag{101a}$$

aus je zwei dieser Gleichungen kann man zunächst C eliminieren; man erhält so für y_0 und A z. B. die zwei Gleichungen

$$y_0 = \frac{y_1 \xi_2 - y_2 \xi_1}{\xi_2 - \xi_1} + \frac{0{,}354}{\xi_2 - \xi_1}\left(\frac{\xi_2 \sqrt{\xi_1}}{1 + A\sqrt{\xi_1}} - \frac{\xi_1 \sqrt{\xi_2}}{1 + A\sqrt{\xi_2}}\right)$$

$$y_0 = \frac{y_2 \xi_3 - y_3 \xi_2}{\xi_3 - \xi_2} + \frac{0{,}354}{\xi_3 - \xi_2}\left(\frac{\xi_3 \sqrt{\xi_2}}{1 + A\sqrt{\xi_2}} - \frac{\xi_2 \sqrt{\xi_3}}{1 + A\sqrt{\xi_3}}\right).$$

Zu ihrer Auflösung wurde das graphische Verfahren benutzt. Für verschiedene Werte von A wurden nach diesen beiden Gleichungen die Werte von y_0 berechnet und als Funktionen von A aufgetragen. Der Schnittpunkt beider Kurven liefert die Werte von y_0 und A. Durch Einsetzen dieser Werte in (101a) findet man dann den Wert von C. Da y verhältnismäßig große Werte hat, verfährt man zur Vereinfachung der Rechnung praktisch so, daß man nicht y selber einsetzt, sondern $y +$ const, wobei man die Konstante so wählt, daß $y +$ const kleine Werte bekommt.

Bei Beurteilung der Tatsache, daß zur Darstellung von y als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ drei Konstanten zur Verfügung stehen, muß man folgendes beachten. Ist die Konzentration bei einem Meßpunkt (etwa $2\gamma_1$) klein genug, d. h. so klein, daß sich $1 + A\sqrt{2\gamma_1}$ für diesen Meßpunkt wenig von 1 unterscheidet, dann ist auch $C \cdot 2\gamma_1$ sehr klein gegen $y_1 - y_0$, und es wird die Größe y_0 schon sehr angenähert bestimmt aus der Gleichung $y_1 = y_0 - 0{,}354\sqrt{2\gamma_1}$, welche dem „Grenzgesetz" für ${}^{10}\log f$ entspricht, und hängt nur sehr wenig von den beiden andern Meßpunkten ab; d. h. y_0 ist durch diesen einen Meßpunkt recht gut bestimmt, weil die Tangente der Kurve $y\,(\sqrt{2\gamma})$ im Nullpunkt gegeben ist. Stellt man also fest, daß der ganze Verlauf der Kurve durch (101) dargestellt werden kann, und daß insbesondere die Grenzformel $y = y_0 - 0{,}354\sqrt{2\gamma}$ den Tatsachen entspricht (was sich beides bewahrheitet), dann läßt sich y_0 recht genau bestimmen und damit nicht nur ${}^{10}\log f + y_0$, sondern auch ${}^{10}\log f$ selber.

Die folgende Tabelle VI gibt eine Übersicht über die Resultate. Die Spalten 1 und 2 enthalten die Konzentration γ in Mol pro Liter, bzw. die Größe $\sqrt{2\gamma}$. Die dritte Spalte enthält die Größe $1000\, c/M_0$, wobei zur Berechnung aus γ nach (27a) wie bereits angegeben die Dichtemessungen von Baxter benutzt wurden. Spalte 4 enthält die gemessene elektromotorische Kraft E der Zelle. Spalte 5 ${}^{10}\log f$, wie es aus den Beobachtungen für die einzelnen Meßpunkte sich ergibt, wenn man den mit Hilfe der Formel (101) extrapolierten angegebenen Wert von y_0 zugrunde legt; Spalte 6 und 7 enthalten die einzelnen Glieder

$$({}^{10}\log f)^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} \text{ bzw. } ({}^{10}\log f)^* = C \cdot 2\gamma$$

von ${}^{10}\log f$, berechnet mit den obigen Werten der Konstanten, Spalte 8 ihre Summe, d. h. das berechnete ${}^{10}\log f$ selber; Spalte 9 und 10 die Aktivitätskoeffizienten f nach der Beob-

Tabelle VI.

NaCl. $T = 298$; $A = 0{,}545$; $C = 0{,}0445$.

1 γ	2 $\sqrt{2\gamma}$	3 $\frac{1000c}{M_0}$	4 E	5 $^{10}\log f$ beob.	6 $(^{10}\log f)^0$ ber.	7 $(^{10}\log f)^*$ ber.	8 $^{10}\log f$ ber.	9 f beob.	10 f ber.	11 $^{10}\log \varphi$ beob.	12 φ beob.
0,01	0,1414	0,010	[—2,3585+0,0005]	[— 0,036 ± 0,004]	— 0,046	0,000	— 0,046	[0,921]	0,900	[— 0,036]	[0,921]
†0,02	0,2000	0,020	—2,3267	— 0,063	— 0,065	+ 0,002	(— 0,063)	0,865	(0,865)	— 0,063	0,865
0,10	0,4472	0,101	—2,2527	— 0,131	— 0,127	+ 0,009	— 0,118	0,740	0,762	— 0,130	0,742
†0,50	1,000	0,497	—2,1769	— 0,185	— 0,229	+ 0,044	(— 0,185)	0,653	(0,653)	— 0,188	0,649
1,00	1,414	0,985	—2,1430	— 0,196	— 0,282	+ 0,089	— 0,193	0,637	0,641	— 0,202	0,628
3,00	2,449	2,873	—2,0784	— 0,115	— 0,371	+ 0,267	— 0,104	0,767	0,787	— 0,133	0,736
†5,41	3,295	5,04	—2,0283	+ 0,065	— 0,417	+ 0,482	(+ 0,065)	1,161	(1,161)	+ 0,035	1,080

†) Die mit † bezeichneten Konzentrationen dienten zur Bestimmung der Konstanten; deshalb sind die zugehörigen Werte von $^{10}\log f$ berechnet und f berechnet eingeklammert. Die aus dem Experiment abgeleiteten Werte für die erste Konzentration ($\gamma = 0{,}01$) sind in eckige Klammern gesetzt, weil dem Werte von E eine Unsicherheit anhaftet.

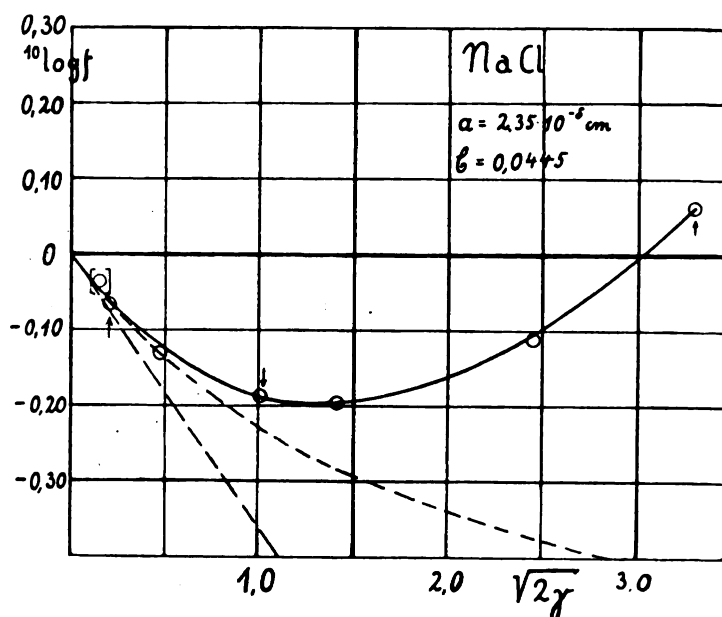


Fig. 9.

achtung und der Berechnung; und schließlich Spalte 11 und 12 $^{10}\log \varphi$ und φ, d. h. den praktischen Aktivitätskoeffizienten, der sich auf die Konzentration in Mol pro Liter bezieht, bzw. seinen $^{10}\log$, und zwar wie er aus den Beobachtungen folgt. φ berechnet sich nach (30) aus f.

Wir geben außerdem das Resultat in Fig. 9 wieder, in welcher $^{10}\log f$ als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ dargestellt ist. Die mit dem extrapolierten Wert von y_0 aus den Meßpunkten sich ergebenden Werte von $^{10}\log f$ (Spalte 5 der Tabelle) sind als Kreise eingetragen, und die Punkte, welche zur Bestimmung der Konstanten dienten, durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Die ausgezogene Kurve gibt den durch (100) mit den in (102) angegebenen Werten der Konstanten dargestellten Verlauf von $^{10}\log f$ wieder (Spalte 8 der Tabelle). Die gestrichelte Kurve stellt das Glied $(^{10}\log f)^0$ dar, das sich nach (100) ergibt, wenn man $C = 0$ (d. h. $\delta = 0$) setzt (Spalte 6 der Tabelle), und schließlich die vom Nullpunkt ausgehende Gerade die theoretische Tangente der Kurve im Nullpunkt, wie sie durch den Faktor $-0{,}354$ gegeben ist.

Man sieht, daß die Formel (100) die gemessenen Punkte über den ganzen Konzentrationsbereich recht gut wiedergibt; bei einer Bestimmung der Konstanten durch Ausgleichsrechnung könnte man eine noch bessere Übereinstimmung erzielen. Doch legen wir darauf keinen Wert, einmal weil die Messungen selber nicht so genau sein dürften, dann aber auch weil die Theorie ja gar nicht streng die Formel (100) mit dem in 2γ linearen Glied liefert, sondern nur durch numerische Ausrechnung gezeigt wurde, daß der Anteil $(^{10}\log f)^*$ von $^{10}\log f$,

welcher von der Konzentrationsabhängigkeit der D. K. herrührt, praktisch näherungsweise der Konzentration proportional gesetzt werden kann.

Die wesentliche Frage, welche nach dieser Feststellung der Übereinstimmung der Form von theoretischer und experimenteller Kurve zu diskutieren ist, ist die nach der Bedeutung der für die Konstanten A und C erhaltenen Werte. Zunächst mißt nach (97a) A die Größe der Na- und Cl-Ionen, und zwar gilt

$$A = 0{,}232 \cdot 10^8 \cdot a.$$

Hiernach berechnet sich aus $A = 0{,}545$:

$$a = 2{,}35 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \tag{103}$$

Dieser Wert besitzt also molekulare Dimensionen, wie man es erwarten muß.

Die Größe C hat keine einfache Bedeutung. Sie hängt nach unserer Vorstellung über das Zustandekommen des Anwachsens von $\log f$ bei höheren Konzentrationen mit der Erniedrigung der D. K. durch das $NaCl$ zusammen. Wir könnten nun die Größe $\bar{\delta}$, welche diese Erniedrigung mißt, natürlich so bestimmen, daß wir für den Radius $a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm (so wie das in § 8 für die Radien $2 \cdot 10^{-8}$ und $3 \cdot 10^{-8}$ geschehen ist), $({}^{10}\log f)^*$ nach (95b) für verschiedene Werte von $\bar{\delta}$ als Funktion von 2γ berechnen und dann feststellen, bei welchem Werte von $\bar{\delta}$ diese so berechneten Kurven, welche sich annähernd als Gerade ergeben werden, dem Faktor C entsprechen. Indes soll es uns auf eine so genaue Bestimmung von $\bar{\delta}$ gar nicht ankommen. Wir verfahren vielmehr zu einer angenäherten Bestimmung von $\bar{\delta}$ folgendermaßen: Aus dem Werte (102) für C ergibt sich $({}^{10}\log f)^*$ bei einer Konzentration $2\gamma = 10$ zu:

$$({}^{10}\log f)^* = 0{,}445.$$

Wie man aus den Fig. 4 und 5 entnimmt, würde das bei einem Radius von $a = 2 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\bar{\delta} \cong 3{,}8$ und bei einem Radius von $a = 3 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\bar{\delta} \cong 6{,}3$ entsprechen. Nun ist $6{,}3/3{,}8 = 1{,}66 \cong 3/2$, d. h. die Werte von $\bar{\delta}$, welche bei verschiedenen Radien dem gleichen C entsprechen, werden wir für den zwischenliegenden Wert $a = 2{,}35$ ungefähr im Verhältnis der Radien interpolieren können. So erhalten wir für $\bar{\delta}$:

$$\bar{\delta} \cong \frac{3{,}8 \cdot 2{,}35}{2} \cong 4{,}5;$$

d. h. also wir haben für $NaCl$:

$$\bar{\delta} \cong 4{,}5, \tag{103a}$$

und das bedeutet, eine einfach molare Lösung von $NaCl$ müßte eine um etwa 9 kleinere D. K. als das Wasser haben, denn es war

$$D = D_0 - \bar{\delta}\, 2\gamma.$$

Da, wie schon erwähnt, verwertbare Messungen über die D. K. von Elektrolytlösungen nicht vorliegen, wollen wir versuchen auf einem anderen Wege wenigstens ihre Größenordnung abzuschätzen. Ehe wir das aber tun, behandeln wir als zweiten Fall das $LiCl$.

b) $LiCl$.

Für $LiCl$ liegen Messungen von Mac Innes und Beattie[1]) an der folgenden „Konzentrationszelle ohne Überführung", d. h. ohne Diffusionspotential vor:



$$Ag\,AgCl \mid \underset{c_I}{LiCl} \mid Li\,Hg_x \mid \underset{c_{II}}{LiCl} \mid AgCl\,Ag$$

Für die elektromotorische Kraft dieser Zelle ergibt sich aus (20b) bei 25° C:

$$E = -0{,}1183\, {}^{10}\log \frac{c_I f_I}{c_{II} f_{II}},$$

wo c_I und f_I Konzentration und Aktivitätskoeffizient im linken, und c_{II} und f_{II} die entsprechenden Größen im rechten Teil der Zelle sind. Wir geben zunächst in Tabelle VII die Meßresultate, wobei die Konzentrationsangaben in Mol pro 1000 g Wasser gemacht sind.

Tabelle VII.

γ_I'	γ_{II}'	E
3,0	0,3	— 0,14170
1,0	0,1	— 0,11650
0,3	0,1	— 0,05370
0,3	0,03	— 0,11117
0,1	0,01	— 0,11055
0,03	0,003	— 0,11275
0,01	0,001	[— 0,1139].

Dabei sind die Werte von E Mittelwerte aus je zwei Werten für zwei verschiedene Amalgamkonzentrationen. Die Mittelwerte weichen nicht mehr als 5 Einheiten der letzten Stelle ($5 \cdot 10^{-5}$ Volt) von den Einzelwerten ab; eine Ausnahme davon macht der letzte Punkt (bei der Konzentration $\gamma_{II}' = 0{,}001$), der, wie die Autoren selber bemerken, kein großes Vertrauen verdient und deshalb in Klammern gesetzt wurde[2]).

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde folgendermaßen verfahren. Aus den Werten von E, γ_I', γ_{II}' wurde zunächst für

1) D. A. Mac Innes und J. A. Beattie, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1117, 1920.

2) Die Autoren nehmen als wahren Wert 0,11443 an (interpoliert aus Werten von Konzentrationszellen mit Diffusionspotential). Wir wollen davon keinen Gebrauch machen.

Tabelle VIII.

LiCl. $T = 298$; $A = 0{,}84$; $C = 0{,}0698$.

0 γ'	1 γ	2 $\sqrt{2\gamma}$	3 $\frac{1000c}{M_0}$	5 $^{10}\log f$ beob.	6 $(^{10}\log f)^0$ ber.	7 $(^{10}\log f)^*$ ber.	8 $^{10}\log f$ ber.	9 f beob.	10 f ber.	11 $^{10}\log \varphi$ beob.	12 φ beob.
0,001	0,000998	0,0446	0,001	[—]	—0,015	+0,000	—0,015	[ ]	0,966	[ ]	[ ]
0,003	0,002991	0,0773	0,003	—0,021	—0,026	+0,000	—0,026	0,953	0,942	—0,018	0,959
0,010	0,00997	0,141	0,010	—0,038	—0,045	+0,001	—0,044	0,916	0,904	—0,037	0,918
†0,03	0,0291	0,241	0,030	—0,067	—0,071	+0,004	(—0,067)	0,857	(0,857)	—0,054	0,883
0,100	0,0996	0,446	0,0996	—0,102	—0,115	+0,014	—0,101	0,791	0,792	—0,102	0,791
†0,300	0,2976	0,770	0,2968	—0,123	—0,166	+0,043	(—0,123)	0 753	(0,753)	—0,124	0,736
1,000	0,980	1,400	0,9653	—0,103	—0,228	+0,137	—0,091	0,789	0.811	—0,110	0,776
†3,000	2,835	2,380	2,7103	+0,116	—0,281	+0,397	(+0,116)	1,306	(1,306)	+0,106	1,276

†) Vergleiche die Bemerkung zu Tabelle VI, Seite 124.

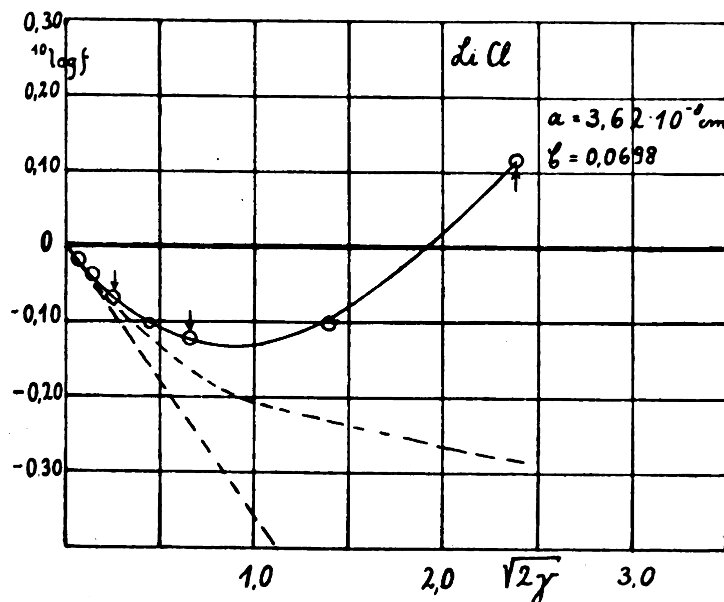


Fig. 10.

je zwei zusammengehörige Werte von γ_I' und γ_{II}' die Differenz

$$^{10}\log \varphi_I' - {}^{10}\log \varphi_{II}'$$

bestimmt, wobei φ' der auf γ' bezogene praktische Aktivitätskoeffizient ist. Die Messungen schließen nun alle in dem Sinne aneinander an, daß durch sukzessive Addition auch die Differenzen der $^{10}\log \varphi'$ gegen einen Standardwert (als der

$$(^{10}\log \varphi')_{\gamma' = 0,1}$$

gewählt wurde) berechnet werden können. Damit sind also die $^{10}\log \varphi'$ bis auf eine additive Konstante bestimmt. Nunmehr wurden nach (29a) die $^{10}\log \varphi'$ in die $^{10}\log f$ umgerechnet, von denen dann natürlich dasselbe gilt. Alsdann wurden mit Hilfe der von Baxter und Wallace[1]) gemessenen Dichten die γ' in die γ umgerechnet, und es erfolgte die Bestimmung der Konstanten in dem Ansatz

$$^{10}\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma$$

nach derselben Methode wie das beim *NaCl* auseinandergesetzt wurde. Zu dieser Bestimmung wurden die Werte von $^{10}\log f$ + const bei den Konzentrationen $\gamma' = 0{,}1$, $0{,}3$, $3{,}0$ benutzt. So ergab sich für *LiCl*:

$$A = 0{,}84; \quad C = 0{,}0698. \tag{104}$$

Die Resultate geben wir in der folgenden Tabelle VIII wieder, die der Tabelle VI beim *NaCl* entspricht, nur daß hier in Spalte 0 noch γ' mitgeteilt ist, und Werte von E nicht eingetragen sind.

Außerdem geben wir eine der Fig. 9 beim *NaCl* entsprechende Fig. 10.

1) G. P. Baxter und C. G. Wallace, l. c. S. 102.

Aus der Konstanten $A = 0{,}84$ ergibt sich nach (97a) für den mittleren Radius:

$$a = 3{,}62 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}. \qquad (104\text{a})$$

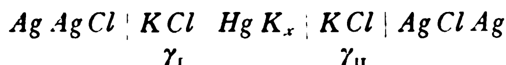
Die Konstante $\bar{\delta}$ bestimmen wir aus C wieder näherungsweise. Bei einer Konzentration von $\gamma = 3$ berechnet sich aus $C = 0{,}0698$ die Größe $({}^{10}\log f)^* = 6 \,.\, 0{,}0698 = 0{,}42$. Aus der Fig. 5 entnimmt man, daß diesem Wert bei einem Radius $a = 3 \,.\, 10^{-8}$ etwa $\bar{\delta} = 8{,}7$ entsprechen würde. Bei einem Radius $a = 3{,}6 \,.\, 10^{-8}$ wird dieser Wert ungefähr proportional dem Radius größer sein, und so können wir für $LiCl$ ungefähr annehmen:

$$\bar{\delta} \cong 10, \qquad (104\text{b})$$

d. h. also in einer einfach molaren Lösung von Li müßte die D. K. um etwa 20 erniedrigt sein.

c) KCl

Für KCl liegt zwar eine ganze Reihe von Messungen von Zellen mit Diffusionspotential vor; soviel uns bekannt, ist aber als einzige Anordnung, bei der kein Diffusionspotential auftritt, von Mac Innes und Parker[1]) die „Konzentrationszelle ohne Überführung“:



$$Ag\ AgCl \mid KCl \quad Hg\ K_x \mid KCl \mid AgCl\ Ag$$
$$\gamma_I \qquad\qquad\qquad \gamma_{II}$$

über einen Konzentrationsbereich von $\gamma = 0{,}005$ bis $\gamma = 0{,}5$ gemessen worden. Doch sind die Ergebnisse bei kleinen Konzentrationen sicher durch Reaktionen, welche an der Amalgamelektrode auftreten, gefälscht; sie gehorchen nicht dem Grenzgesetz, obwohl dieses, wie man aus den Gefrierpunktsmessungen entnimmt, bei KCl erfüllt ist. Deshalb ist eine Extrapolation der Kurve $y\ (\sqrt{2\gamma})$ (siehe (101)) auf $\gamma = 0$ und damit eine genauere Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten schlecht möglich; und auch aus dem Verlauf bei höheren Konzentrationen kann die additive Konstante y_0, bis auf welche ${}^{10}\log f$ unbestimmt ist, nicht gut extrapoliert werden, weil die Messungen nur bis zu einer Konzentration von 0,5 Mol pro Liter reichen. Außerdem sind die Konzentrationen unglücklicherweise so gewählt, daß sie nicht aneinander anschließen in dem Sinne wie das oben bei der Zelle mit $LiCl$ der Fall war.

Ferner sind unter anderem noch Messungen von Harned[2]) und Getman[3]) an Konzentrationszellen mit Diffusionspotential vorhanden; diese enthalten aber wieder an sich eine Unsicherheit und stimmen auch, wenn man das Diffusionspotential in der bekannten Weise mit Benutzung der Überführungszahlen eliminiert, nicht gut mit den Resultaten der eben erwähnten Messungen von Mac Innes und Parker überein.

Wir verzichten aus diesen Gründen auf eine Wiedergabe des für KCl-Lösungen vorliegenden Materials und stellen nur fest, daß für KCl das Anwachsen von ${}^{10}\log f$ bei hohen Konzentrationen schwächer ist als für $NaCl$, in Übereinstimmung mit dem, was man aus der Gefrierpunktserniedrigung folgert. Man wird für KCl etwa $\bar{\delta} = 3$ setzen können.

1) D. A. Mac Innes und K. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; vgl. auch A. A. Noyes und D. A. Mac Innes, ibid. **42**, 239, 1920.

2) H. S. Harned, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916.

3) F. H. Getman, ibid. **42**, 1556, 1920.

§ 10. Überlegungen über die Änderung der D. K. mit der Konzentration.

Das Hauptinteresse muß sich nun natürlich darauf konzentrieren, ob die hier aus den Aktivitätsmessungen abgeschätzte Größe für die Abnahme der D. K. mit der Konzentration, die hier als wesentlich maßgebend für das Verhalten konzentrierterer Lösungen angesehen wurde, den Tatsachen entspricht. Nur dann wird man entscheiden können, ob die Zunahme des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen allein durch den hier behandelten Effekt gedeutet werden kann. Wir erwähnten schon verschiedentlich, daß leider keine verwendbaren Bestimmungen der D. K. von wässerigen Elektrolytlösungen vorliegen. Bekanntlich beruhen die Schwierigkeiten solcher Bestimmungen auf der starken Absorption der elektrischen Wellen, welche die Lösungen infolge ihrer Leitfähigkeit zeigen. Vor kurzem hat Walden[1]) eine Übersicht über das in den Resultaten magere vorliegende Beobachtungsmaterial gegeben, und es ist daher wohl unnötig, an dieser Stelle nochmals alle vorliegenden Messungen, die untereinander nicht nur in der Größe, sondern sogar im Vorzeichen der Änderung der D. K. abweichen, zu besprechen. Immerhin scheint doch auch experimentell festzustehen, daß die D. K. des Wassers durch starke Elektrolyte herabgesetzt wird. Neuerdings hat noch O. Blüh[2]) Messungsergebnisse von Sommer mitgeteilt, nach denen die D. K. für KCl und $NaCl$ mit der Konzentration linear abnimmt, und zwar für $NaCl$ stärker als für KCl, also das, was wir auch aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Indessen wird man auch diesen Messungen, über deren Ausführung im einzelnen

1) P. Walden u. H. Ulich, Zeitschr. f. phys. Chemie **110**, 43, 1924.

2) O. Blüh, Zeitschr. f. Phys. **25**, 220, 1924.

leider keine Angaben gemacht sind, kein großes Gewicht beilegen können, da wie Blüh zitiert, der Autor selber bemerkt, daß er es „nicht als unumstößliche Wahrheit hinstellen will, daß die D. K. des Wassers durch Auflösen eines Elektrolyten herabgesetzt wird". Zudem sind die von Sommer gemessenen Erniedrigungen so enorm groß, wie man keinenfalls erwarten kann[1]).

Da also ein Vergleich mit dem Experiment nicht möglich ist, so kann man zur Zeit nur versuchen auf Grund theoretischer Überlegungen die Erniedrigung abzuschätzen. In der zitierten Arbeit hat Blüh dies in folgender Weise getan. Er geht aus von der auch von uns zugrunde gelegten Anschauung, daß in der unmittelbaren Nähe der Ionen das Wasser „elektrische Sättigung" zeigt, d. h. daß in der Nähe des Ions die Dipolmoleküle des Wassers vollständig gerichtet sind, und infolge der enorm großen Kräfte, welche diese Richtung der Wassermoleküle bewirken, ein äußeres Feld die Einstellung der Dipole nicht merkbar ändern kann. Das bedeutet aber: von der Polarisierbarkeit des Wassers bleibt in der Nähe der Ionen praktisch nur der Anteil übrig, welcher nicht von den fertigen Dipolen, sondern von der Deformierbarkeit des einzelnen Wassermoleküls herrührt. Blüh ersetzt nun die wirklichen Verhältnisse durch ein schematisches Bild, indem er annimmt, der wirkliche Verlauf der Polarisierbarkeit in seiner Abhängigkeit vom Ionenmittelpunkt bis in große Entfernung vom Ion könne durch einen unstetigen Verlauf derart ersetzt werden, daß bis zu einem gewissen Abstand R vom Ionenmittelpunkt Ion und Wasser als überhaupt unpolarisierbar angesehen werden könne, und außerhalb dieses Abstandes, den man passend als „Radius der Sättigungssphäre" bezeichnen könnte, das Wasser seine gewöhnliche, wesentlich durch die fertigen Dipolmomente bestimmte Polarisierbarkeit besäße, welche durch die D. K. des reinen Wassers gemessen wird. Die Schwierigkeit der weiteren Überlegung besteht nun aber darin, daß man nicht weiß, welche Werte man für die Radien der Sättigungssphären einzusetzen hat; es ist zudem klar, daß die Radien bei diesem schematischen Bild nicht nur den Sättigungseffekt, sondern auch die Polarisierbarkeit der Ionen selber und den Anteil der Polarisierbarkeit des Wassers, welcher nicht von den fertigen Dipolen herrührt, mitmessen müssen. Sehen wir aber zunächst von diesem Einfluß ab, wie es auch Blüh tut, dann ist immer noch schwer zu sagen, welche Werte man für R anzunehmen hat. Blüh setzt dafür die Werte ein, welche sich aus der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeiten als „scheinbare Ionenradien" ergeben und den Einfluß der Drehung der Dipolmoleküle des Wassers beim bewegten Ion auf die Beweglichkeiten enthalten. Dieses erscheint, wie Blüh selber bemerkt, bedenklich; aber nicht nur weil jene Größen den Reibungseffekt der Wassermoleküle enthalten, sondern auch deshalb, weil die Bornsche Theorie in ihrer Ausführung von der unzutreffenden Voraussetzung ausgeht, daß in der Nähe der Ionen die Energie der gerichteten Dipolmoleküle klein gegenüber der mittleren Energie der Temperaturbewegung sei, während in Wirklichkeit das Umgekehrte der Fall ist[1]). Immerhin ist wohl der Grundgedanke richtig, daß die stärkere Ausbildung der elektrischen Sättigung des Wassers in der Nähe der kleineren Ionen für ihre geringere Beweglichkeit verantwortlich zu machen ist. Es erschiene uns schon richtiger, diejenigen „Ionenradien" einzusetzen, welche man nach Born aus der Hydrationsenergie der Ionen berechnet, denn diese geben ein energetisches Maß für den Abstand vom Ionenmittelpunkt bis zu welchem man bei dem schematischen Bild das Wasser als unpolarisierbar und von welchem ab man die Polarisierbarkeit des Wassers als durch seine gewöhnliche D. K. charakterisiert ansehen kann. Allerdings bekommt man dann, da jene Radien z. B. in der Reihe der Alkaliionen vom Li zum Cs wachsen für die Erniedrigung der D. K. die umgekehrte Reihenfolge als wir es nach den aus den Aktivitätskoeffizienten abgeleiteten Werten verlangen müssen. Natürlich ist auch hier nicht gesagt, daß diese Radien die richtigen sind, welche man einzusetzen hat, und ferner könnte für die falsche Reihenfolge verantwortlich gemacht werden, daß man die Ionen selber in allen Fällen als unpolarisierbar angesehen hat, während in Wirklichkeit die Polarisierbarkeit vom Li zum Cs zunimmt.

Alles in allem scheint es uns gewagt, unter Zugrundelegung des Blühschen schematischen Bildes mehr als die Größenordnung, wie etwa die Reihenfolge in der Größe des Effektes für die verschiedenen Ionen ableiten

1) So wird z. B. für KCl bei einer spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa = 6{,}86 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ die D. K. zu $D = 78{,}29$ angegeben, während als Wert für die D.K. des reinen Wassers $D_0 = 81{,}81$ gemessen wurde. Da die dem angegebenen Werte von $\varkappa$ entsprechende molare Konzentration bei KCl etwa $\gamma \simeq \frac{1000\,\varkappa}{\Lambda_0} \simeq 0{,}005$ beträgt ($\Lambda_0 = 130$ der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit für KCl bei unendlicher Verdünnung), so würden wir hieraus einen Wert on etwa $(81{,}81 - 78{,}29)/2 \cdot 0{,}005 = 350$ für $\bar{\delta}$ errechnen!

1) Vgl. die Arbeit von H. Schmick, welche auf Veranlassung von Born ausgeführt wurde: Zeitschr. f. Phys. **24**, 56, 1924.

zu wollen. Die Größenordnung indes ergibt sich als dieselbe, wie wir sie aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben.

Zu ihrer Abschätzung kann man so verfahren wie Blüh es tut. Er nimmt an, daß die D. K. in dem Maße vermindert wird, als von Wasser eingenommenes Volumen durch Volumen der Sättigungssphären ersetzt wird. Sei R der Radius der Sättigungssphären, den wir der Einfachheit halber für alle in der Lösung vorhandenen Ionen als gleich annehmen wollen, und sei n die Anzahl aller Ionen im cm^3, dann ist das von den Sättigungssphären pro cm^3 eingenommene, als nicht polarisierbar angesehene Volumen v_s:

$$v_s = \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot n,$$

während das von Wasser gewöhnlicher Polarisierbarkeit pro cm^3 eingenommene Volumen v_w ist:

$$v_w = 1 - v_s = 1 - \frac{4\pi}{3} R^3 n.$$

Dann läßt sich hieraus die D. K. berechnen zu:

$$D = D_0 \frac{v_w}{1} \quad \text{oder} \quad D_0 - D = D_0 \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot n.$$

Drückt man die Konzentration in Mol pro Liter aus und denkt an einen binären Elektrolyten, dann ist

$$n = \frac{2\gamma}{1000} \cdot \mathrm{N}$$

und es wird

$$D_0 - D = D_0 \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{\mathrm{N}}{1000} 2\gamma.$$

Setzt man hierin etwa $R = 2 \cdot 10^{-8}$ cm ein, so wird zahlenmäßig

$$D_0 - D = D_0 \cdot 0{,}033 \cdot 2\gamma.$$

Unser Ansatz lautete

$$D_0 - D = 2\delta\gamma,$$

und daraus würde folgen

$$\delta = D_0 \cdot 0{,}033 = 2{,}6,$$

wenn $D_0 = 80$ gesetzt wird. Wir hatten z. B. für $NaCl$ aus dem Verlauf des Aktivitätskoeffizienten erhalten:

$$\bar{\delta} \cong 4{,}5,$$

während für KCl dieser Wert kleiner ist. Die hier abgeschätzte Größenordnung ist also dieselbe, wie wir sie aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Es ist übrigens zu bemerken, daß der Wert von $\bar{\delta}$, welchen man nach der obigen Abschätzung erhält, stark von der Wahl des Wertes für den Radius R der Sättigungssphäre abhängt. (Er ist proportional R^3.)

Während man also hier den Einfluß der Polarisierbarkeit der Ionen selber nicht berücksichtigt hat, kann man andrerseits versuchen, unter Zuhilfenahme optischer Daten über die Polarisierbarkeit der Ionen den Einfluß abzuschätzen, welchen die Ionen auf die D. K. der Lösung hätten, wenn das Wasser in der Nähe der Ionen keine elektrische Sättigung zeigen würde.

Man kann nämlich einmal mit Hilfe der Lorenz-Lorentzschen Beziehung in bekannter Weise die Polarisierbarkeit der Ionen in der Lösung aus dem Brechungsexponenten der Lösung und des reinen Wassers bestimmen unter der nahe gültigen Annahme, daß die optische Polarisierbarkeit des Wassers (welche nicht von den fertigen Dipolen der Wassermoleküle, sondern von der Deformierbarkeit der Elektronenbahnen im Wassermolekül herrührt) durch die Ionen nicht verändert wird. Andrerseits kann man ebenfalls auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Beziehung aus der D. K. des Wassers den Beitrag bestimmen, welchen ein Wassermolekül im reinen Wasser zur Polarisierbarkeit der Volumeneinheit infolge seines Dipolmomentes und seiner Deformierbarkeit beiträgt. Nimmt man nun an (und darin besteht die Nichtberücksichtigung der elektrischen Sättigung), daß dieser Beitrag in der Lösung durch die Anwesenheit der Ionen nicht verändert wird, so kann man unter nochmaliger Heranziehung der Lorenz-Lorentzschen Beziehung aus dem nun bekannten gesamten Beitrag eines Wassermoleküls zur Polarisierbarkeit, welcher von dessen fertigen Dipolen und der Deformierbarkeit herrührt, sowie aus der Polarisierbarkeit der Ionen, welche im optischen wie im statischen Falle dieselbe ist, da die Ionen keine Dipole tragen, die D. K. der Lösung bestimmen. Die dazu notwendige Kenntnis der Anzahl Wassermoleküle pro cm^3 kann dabei aus der Dichte der Lösung berechnet werden.

Ist α_i das elektrische Moment, welches ein Ion der Sorte i unter Einwirkung der Feldstärke 1 annimmt, und α_w^0 die entsprechende Größe für ein Wassermolekül (α_w^0 mißt also das elektrische Moment, welches bei Einwirkung des Feldes 1 zu dem festen Dipolmoment hinzukommt), und sind n_i, n_w die Anzahlen der Ionen der Sorten i bzw. der Wassermoleküle pro cm^3, dann gilt nach Lorenz-Lorentz für den Brechungsexponenten n der Lösung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\alpha_w^0 n_w + \Sigma \alpha_i n_i). \qquad (105)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich dabei unter den Voraussetzungen, daß 1. die Kraft auf die im

Innern des Dielektrikums befindliche Ladungseinheit durch $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ gegeben sei ($\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke, $\mathfrak{P}$ elektrische Polarisation); 2. daß die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit als lineare Funktion der darin enthaltenen Teilchenzahlen angesetzt werden könne, d. h. bei verdünnten Lösungen, daß die optische Polarisierbarkeit α_w^0 des Wassers durch die Ionen nicht verändert würde. 3. Daß die Frequenz des Lichtes klein genug sei gegenüber den Eigenfrequenzen der Elektronen; andrerseits muß sie natürlich so groß sein, daß die fertigen Dipole sich nicht der Welle folgend einstellen können.

Andrerseits gilt für den Brechungsexponenten n_0 des reinen Wassers, wenn n_w^0 die Anzahl Wassermoleküle pro cm³ im reinen Wasser ist:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\alpha_w^0 n_w^0. \qquad (106)$$

Weiter gilt für die D. K. des reinen Wassers, D_0, wenn α_w das Moment ist, welches bei statischem Felde im Mittel auf ein Molekül entfällt:

$$\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} = \frac{4\pi}{3}\alpha_w n_w^0; \qquad (107)$$

dabei ist unter statischem Feld ein Feld zu verstehen, dessen Periode groß ist gegenüber der Relaxationszeit der Dipole.

Nimmt man nun an, daß diese Größe α_w durch die Ionen nicht verändert würde (in Wirklichkeit wird sie verändert und zwar verkleinert durch die Sättigung), dann gilt andererseits für die D. K. der Lösung D:

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{4\pi}{3}(\alpha_w n_w + \Sigma \alpha_i n_i), \qquad (108)$$

da die Ionen im statischen wie im optischen Felde gleich polarisierbar sind. Aus (105) und (106) berechnet sich zunächst:

$$\frac{4\pi}{3}\Sigma \alpha_i n_i = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\frac{n_w}{n_w^0}.$$

Setzt man dieses, sowie (107) in (108) ein, so folgt

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \left(\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right)\frac{n_w}{n_w^0}, \qquad (109)$$

und diese Gleichung bedeutet, daß man um den Ausdruck $(D-1)/(D+2)$ zu bekommen, welcher als Refraktion der Lösung für unendlich lange Wellen bezeichnet werden kann, zur optischen Refraktion der Lösung den Dipolanteil des Wassers zu addieren hat, wie er der Anzahl Wassermoleküle pro cm³ in der Lösung entspricht. Letztere Anzahl kann leicht aus der Dichte der Lösung berechnet werden. Denn es ist die Dichte ϱ_0 des Wassers:

$$\varrho_0 = n_w^0 m_0$$

(m_0 Masse eines H_2O-Moleküls),

und die Dichte ϱ der Lösung:

$$\varrho = n_w m_0 + n_i m_i$$

(m_i Masse eines Ions der Sorte i).

Daraus folgt:

$$\frac{n_w}{n_w^0} = \frac{1}{\varrho_0}[\varrho - \Sigma n_i m_i] = \frac{1}{\varrho_0}\left[\varrho - \frac{\Sigma \gamma_i M_i}{1000}\right]$$

(M_i Molekulargewicht des Ions der Sorte i).

Also wird aus (109):

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \left(\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right)\frac{1}{\varrho_0}\left[\varrho - \frac{\Sigma \gamma_i M_i}{1000}\right]. \qquad (109a)$$

Setzt man nun den rechts stehenden aus den Beobachtungen ableitbaren Ausdruck gleich z:

$$\frac{D - 1}{D + 2} = z,$$

so folgt

$$D = \frac{1 + 2z}{1 - z}. \qquad (109b)$$

Aus den optischen Daten, sowie den Dichtemessungen von Heydweiller[1]) (für 18° C) haben wir hiernach die D. K. von Lösungen der Salze $LiCl$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$ berechnet. Es ergab sich zunächst für jedes Salz nahe Proportionalität zwischen der Abnahme der D. K. und der Konzentration. Wir verzichten darauf, diese Ergebnisse ausführlich mitzuteilen, und geben in der folgenden Tabelle IX nur eine Übersicht über die Resultate bei der Konzentration $\gamma = 1$ Mol pro Liter für die verschiedenen Salze. Die Tabelle enthält ferner die der Berechnung zugrunde liegenden experimentellen Daten, sowie die einzelnen Glieder des Ausdrucks (109a). Der letzten Spalte entnimmt man die Werte für $\bar{\delta}$ welche sich aus der nach (109a) berechneten D. K. bei $\gamma = 1$ zu

$$\frac{D_0 - D}{2} = \bar{\delta}$$

ergeben.

Man sieht hieraus, daß die Werte für die Größen $\bar{\delta}$ zwar in der Größenordnung nicht gar zu sehr von dem abweichen, was wir aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Sie

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 499, 1913; **48**, 681, 1915; **49**, 653, 1916.

Tabelle IX.

$\gamma = 1,0.\ D_0 = 81,31$ (Drude); $T = 291$.

Lösung	ϱ/ϱ_0	$\frac{n_w}{n_{w_0}}$	n †)	Optischer Anteil $\frac{n^2-1}{n^2+2}$	Dipolanteil $\left(\frac{D_0-1}{D_0-2}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right)\frac{n_w}{n_{w_0}}$	$z = \frac{D-1}{D+2}$	D	$\bar{\delta}$
Reines H_2O	1,00000	1,00000	1,33327	0,20585	0,75814	0,96399	81,31	—
$LiCl$	1,0240	0,9815	1,34207	0,21076	0,74411	0,95487	64,3	8,5
$NaCl$	1,0406	0,9821	1,34318	0,21138	0,74457	0,95595	66,0	7,7
KCl	1,0462	0,9715	1,34299	0,21128	0,73653	0,94781	55,4	12,5
$RbCl$	1,0875	0,9664	1,34398	0,21182	0,73267	0,94449	51,9	14,7
$CsCl$	1,1280	0,9595	1,35853	0,21308	0,72744	0,94052	48,6	16,4

†) Der Brechungsexponent bezieht sich auf die D-Linie des Na; eine Extrapolation auf unendlich lange Wellen (d. h. sehr langsame Schwingungen im Vergleich zu den Eigenfrequenzen der Elektronen, aber schnelle Schwingungen gegen die Relaxationszeit der Dipole), die eigentlich vorzunehmen wäre, würde am Resultat nichts Wesentliches ändern.

weisen aber im allgemeinen die falsche Reihenfolge auf. Letzteres kann man leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß bei dieser Berechnung so getan worden ist, als ob ein Wassermolekül im reinen Wasser und in der Lösung auch im statischen Falle gleich viel zur Polarisierbarkeit der Volumeneinheit beiträgt; man hat also überall den Dipolanteil zu groß berechnet, und zwar bei den kleinen Ionen um mehr zu groß als bei den großen Ionen; denn bei den kleineren Ionen wird der Sättigungseffekt stärker sein. Und das bedeutet weiter, man muß nach dieser Berechnungsweise für $(D-1)/(D+2)$ und damit auch für D zu große Werte bekommen, und zwar für die kleinen Ionen (Li) mehr zu groß als für die großen Ionen (Cs). Gibt man das zu, dann müssen sich allerdings für die $\bar{\delta}$ aller Salze viel größere Werte ergeben, als wir aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Das kann einmal seinen Grund darin haben, daß bei dem aus Dipolmolekülen bestehenden Wasser (insbesondere bei den inhomogenen Feldern in der Nähe der Ionen) der Lorentzsche Ausdruck

$$\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$$

für die Kraft auf die Ladungseinheit nicht zutrifft. In den Ausdrücken (105) bis (108) würde das eine Änderung des Zahlenfaktors $\frac{4\pi}{3}$ bedeuten und außerdem würde im Ausdruck $z = (D-1)/(D+2)$ die Zahl 2 durch eine andere ersetzt werden müssen. Man würde also andere Werte für z erhalten; da z aber wegen der hohen Werte von D nur wenig von 1 abweicht, so macht nach (109b) eine kleine Änderung von z schon viel für die Änderung von D aus. Weiter ist bei der Ableitung der Lorenz-Lorentzschen Formel vorausgesetzt, daß die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit des Wassers proportional der Anzahl der Wassermoleküle pro Volumeneinheit, d. h. der Dichte gesetzt werden könne. Dafür, daß dieses nicht zutrifft, sprechen die bereits S. 106 Anmerkung 1 erwähnten Resultate der Messungen über die Abhängigkeit der D. K. des Wassers vom Druck; nach der Lorenz-Lorentzschen Formel (107) für $z^0 = (D_0 = 1)/(D_0 + 2)$ sollte dieser Ausdruck der Dichte proportional sein. Da D_0 groß ist, so müßte schon eine verhältnismäßig geringe Änderung der Dichte eine große Änderung der D. K. bedingen. Das Experiment zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Hat man also schon im reinen Wasser keine Proportionalität von z_0 mit der Dichte, so wird man auch nicht erwarten können, daß in der Lösung der Beitrag des Wassers zu z der Anzahl Wassermoleküle pro Volumeneinheit proportional gesetzt werden kann.

Alles in allem kann man sagen, daß die Versuche zu einer Abschätzung der Erniedrigung der D. K. zwar die Größenordnung ergeben, welche wir aus den Aktivititäsmessungen abgeleitet haben, daß aber eine genauere Bestätigung, welche z. B. die richtige Reihenfolge für die verschiedenen Ionen ergibt, zur Zeit wegen des Fehlens experimenteller Daten über die D. K. der Lösungen nicht möglich erscheint.

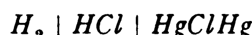
§ 11. Salzsäure.

Wir haben bisher nur Salze behandelt und uns dabei streng auf den Boden der Annahme gestellt, daß die Ionen der Salze keine chemische Verbindung mit dem Wasser eingehen. Wir wollen nun noch die Salzsäure diskutieren und hierbei den Einfluß untersuchen, den eine Hydratation der H-Ionen zu H_3O^+, welche Fajans[1]) auf Grund anderer Überlegungen wahrscheinlich gemacht hat, auf die Deutung der Aktivitätsmessungen haben kann. Wir werden da-

1) K. Fajans u. G. Joos, l. c. S. 99.

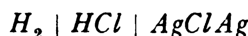
bei zu dem Resultat kommen, daß dieser Einfluß verhältnismäßig geringfügig ist.

Für die Salzsäure liegen eine ganze Reihe von Messungen vor. Ellis[1]) maß die elektromotorische Kraft der Zelle



$$H_2 \mid HCl \mid HgClHg$$

in einem Konzentrationsgebiet von etwa $\gamma' = 0{,}003$ bis $4{,}5$. Ferner wurde von Noyes und Ellis[2]) die Zelle



$$H_2 \mid HCl \mid AgClAg$$

gemessen in einem Konzentrationsgebiet von etwa $\gamma' = 0{,}001$ bis $0{,}3$. Diese Messungen liefern (wegen der geringeren Löslichkeit von $AgCl$ gegenüber $HgCl$) genauere Resultate für die Aktivität der reinen HCl in stark verdünnten Lösungen; sie bestätigen hier sehr schön das theoretische Grenzgesetz für kleine Konzentrationen, dafür gehen sie aber nicht bis zu so hohen Konzentrationen wie die erstgenannten Messungen von Ellis. Ferner sind dieselben Zellen von Linhart[3]) gemessen worden, und zwar die erstgenannte Zelle mit Kalomelelektrode bis zu einer Konzentration von $\gamma' = 16$.

Alle diese Messungen stimmen untereinander recht gut überein. Wir wollen hier die erstgenannten Messungen von Ellis benutzen. Wir diskutieren sie auf Grund zweier verschiedener Annahmen:

Annahme I. Das H^+ ist nicht hydratisiert, sondern existiert als freies H^+-Ion in der Lösung.

Annahme II. Praktisch alle Wasserstoffionen sind in der Lösung als H_3O^+-Ionen vorhanden, d. h. einfach hydratisiert. Dabei sprechen für diese Annahme die Gründe, welche Fajans für die Existenz der H_3O^+-Ionen in wässeriger Lösung beigebracht hat.

Für beide Annahmen gilt bei 25° C für das Potential der Zelle:

$$E = E_0 + 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log c_H f_H c_{Cl} f_{Cl}. \qquad (111)$$

Im Falle der Annahme I ist dabei $c_H = c_{Cl}$ aus der Anzahl Mole der in Lösung gebrachten wasserfreien HCl direkt zu berechnen. Im Falle der Annahme II ist c_H mit der Konzentration c_{H_3O} der H_3O^+-Ionen durch das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_H f_H \cdot c_{H_2O} f_{H_2O}}{c_{H_3O} f_{H_3O}} = K_{H_3O}$$

verknüpft, in welchem K_{H_3O} die Dissoziationskonstante des H_3O^+-Ions ist. Also gilt dann für das Potential der Zelle, ausgedrückt durch die Konzentration der H_3O^+-Ionen:

$$E = E_0^* + 0{,}0591_5 \left\{ {}^{10}\log c_{H_3O} f_{H_3O} c_{Cl} f_{Cl} - {}^{10}\log c_{H_2O} f_{H_2O} \right\}, \qquad (112)$$

wobei

$$E_0^* = E_0 + 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log K_{H_3O},$$

(entsprechend (28) und (28a)) und hierin ist einmal bei der Berechnung der Konzentrationen c_{H_3O} und c_{Cl} zu bedenken, daß bei der Auflösung wasserfreier HCl die Anzahl freier Wassermoleküle durch die Hydratation zu H_3O^+ vermindert wird, und ferner zu beachten, daß die Aktivität des Wassers eine Rolle spielt.

Wir stellen uns zuerst auf den Boden der Annahme I und können dann genau so verfahren wie das bei der Besprechung der Messungen am $NaCl$ geschehen ist. Wir stellen ${}^{10}\log f$ dar durch die Form (100) und bestimmen in der beim $NaCl$ angegebenen Weise die drei Konstanten

$$\gamma_0 = \frac{E_0}{0{,}1183} - {}^{10}\log \frac{1000}{M_0}; \; A; \; C.$$

(Vergl. (99b) bis (99g)). Dazu wurden zunächst die von Ellis in Mol pro 1000 g Wasser angegebenen Konzentrationen γ' nach (27b) umgerechnet in 1000 c/M_0, und weiter γ aus γ' berechnet unter Benutzung der von Ellis selbst gemessenen Dichten. So ergab sich

$$\gamma_0 = -2{,}2785; \; A = 0{,}75; \; C = 0{,}0855. \qquad (113)$$

Die folgende Tabelle X gibt unter Annahme I in derselben Weise wie beim $NaCl$ (Tabelle VI) die Resultate wieder, wobei wir aber auf eine Angabe der einzelnen Anteile von ${}^{10}\log f$ verzichten.

Aus A berechnet sich nach (97a) der mittlere Radius a zu:

$$a = 3{,}23 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}. \qquad (113a)$$

Für die Konzentration $\gamma = 3$ berechnet sich aus dem angegebenen Wert von C:

$$({}^{10}\log f^*_{\gamma=3} = 6\,C = 0{,}513.$$

Aus Fig. 5 liest man ab, daß dies bei einem Radius von $a = 3 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\bar{\delta} = 9{,}8$ entspricht. Wir werden also für HCl setzen:

$$\bar{\delta} \sim 10. \qquad (113b)$$

und dies entspräche bei einer einfach molaren Lösung von HCl einer Abnahme der D. K. um etwa 20.

Fig. 11 zeigt das Ergebnis graphisch. Zur Erläuterung gilt dasselbe, was für Fig. 9 ($NaCl$) gesagt wurde; die Kurve für $\bar{\delta} = 0$ ist hier nicht eingezeichnet.

Mit Hilfe der angegebenen Werte der Konstanten A und C lassen sich auch die Messungen

1) J. H. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737, 1916.
2) A. A. Noyes und J. H. Ellis, ibid. **39**, 2532, 1917.
3) G. A. Linhart, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2601, 1917; **41**, 1175, 1919.

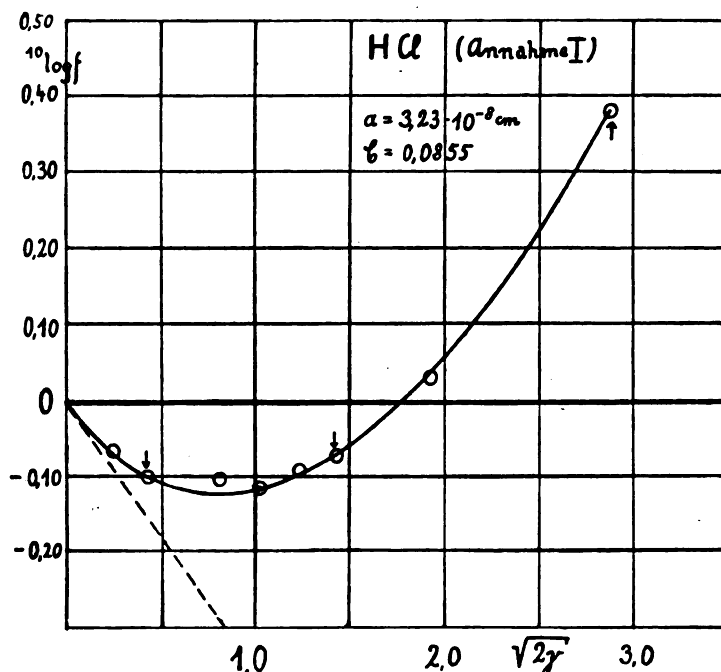


Fig. 11.

von **Noyes** und **Ellis** (l. c. S. 132) sehr gut wiedergeben; sie bestätigen insbesondere das Grenzgesetz. Doch wollen wir auf eine Wiedergabe dieser Messungen verzichten.

Wir stellen uns *jetzt* auf den Boden der **Annahme** II, daß in der Lösung praktisch alle Wasserstoffionen zu H_3O^+ hydratisiert sind. Dann kann, wenn

$$c_{H_3O} = c_{Cl} = \bar{c}; \quad c_{H_2O} = \bar{c}_0$$

und

$$\bar{f} = \sqrt{f_{H_3O} \cdot f_{Cl}}; \quad f_{H_2O} = \bar{f}_0$$

gesetzt wird, nach (112) der Ausdruck

$$^{10}\log \bar{f} - \frac{1}{2}\log \bar{f}_0 + \frac{E_0^*}{0{,}1183} = \frac{E}{0{,}1183} - \left[{}^{10}\log \bar{c} - \frac{1}{2}\log \bar{c}_0\right]$$

aus den Messungen abgeleitet werden. Führt man statt $\bar{c}$ und $\bar{c}_0$ die Konzentration γ' *wasserfreier* HCl pro 1000 g Wasser ein, so kann statt dessen auch geschrieben werden [1]):

[1]) Die Konzentrationen $\bar{c}$ und $\bar{c}_0$ berechnen sich in folgender Weise: Es sei N_0 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen nicht an H^+-Ionen gebundenen, d. h. freien Wassermoleküle, und $N_{H_3O} = N_{Cl} = N$ die Anzahl H_3O^+-Ionen in der Lösung ($N_{H_3O} = N_{Cl}$, weil wir praktisch alle Wasserstoffionen als hydratisiert ansehen); dann ist

$$c_{H_3O} = c_{Cl} = \bar{c} = \frac{N}{N_0 + 2N}; \quad c_{H_2O} = \bar{c}_0 = \frac{N_0}{N_0 + 2N}$$

Ist weiter $\bar{N}_0$ die Anzahl aller in der Lösung vorhandenen Wassermoleküle (gebunden an H^+ zu H_3O^+ und frei), dann ist, weil wir annehmen, daß alle H^+-Ionen hydratisiert sind:

$$\bar{N}_0 = N_0 - N \text{ oder } N_0 = \bar{N}_0 - N,$$

was eben bedeutet, daß die Zahl der freien Wassermoleküle um die Zahl der H_3O^+-Ionen vermindert ist. Also wird, ausgedrückt durch $\bar{N}_0$:

$$\bar{c} = \frac{N}{\bar{N}_0 + N} = \frac{N}{\bar{N}_0}\,\frac{1}{1 + \frac{N}{\bar{N}_0}}; \quad \bar{c}_0 = \frac{\bar{N}_0 - N}{\bar{N}_0 + N} = \frac{1 - \frac{N}{\bar{N}_0}}{1 + \frac{N}{\bar{N}_0}}.$$

Nun ist γ', bezogen auf Mole wasserfreie HCl pro 1000 g Wasser:

$$\gamma' = \frac{N}{\bar{N}_0 M_0} \cdot 1000$$

Also wird:

$$\bar{c} = \frac{M_0\gamma'}{1000}\,\frac{1}{1 + \frac{M_0\gamma'}{1000}}; \quad \bar{c}_0 = \frac{1 - \frac{M_0\gamma'}{1000}}{1 + \frac{M_0\gamma'}{1000}}.$$

Man stellt übrigens fest, daß $\log \bar{c} - \frac{1}{2}\log \bar{c}_0$ nahe durch $\log \frac{M_0\gamma'}{1000}$ ersetzt werden kann. Setzt man nämlich $M_0\gamma'/1000 = z$, so wird $\log \bar{c} - \frac{1}{2}\log \bar{c}_0 = \log \frac{z}{1+z} - \frac{1}{2}\log \frac{1-z}{1+z} = \log z - \frac{1}{2}\log(1+z) - \frac{1}{2}\log(1-z)$. Nun ist $z << 1$ (für $\gamma' = 5$ ist $z \simeq 0{,}09$); also kann man entwickeln und bekommt

$$\log \bar{c} - \frac{1}{2}\log \bar{c}_0 = \log z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^4}{4} + \cdots;$$

oder

$$^{10}\log \bar{c} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log \bar{c}_0 = {}^{10}\log \frac{M_0\gamma'}{1000} + 0{,}4343\left[\frac{1}{2}\left(\frac{M_0\gamma'}{1000}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{M_0\gamma'}{1000}\right)^4 + \cdots\right].$$

Nun ist z. B. für $\gamma' = 5$ $^{10}\log \gamma' = 0{,}699$, während das Zusatzglied nur 0,0018 beträgt. Mit Hilfe dieser Entwicklung kann übrigens der Ausdruck $\log \bar{c} - \frac{1}{2}\log \bar{c}_0$ am einfachsten genau berechnet werden.

Tabelle X.

HCl. $T = 298$.

γ'	γ	$\sqrt{2\gamma}$	E	Annahme I: H^+-Ionen $\frac{1000\,c}{M_0}$	$^{10}\log f_{HCl}$ beob.	$^{10}\log f_{HCl}$ ber.	f_{HCl} beob.	f_{HCl} ber.
0,03332	0,03324	0,258	— 0,45285	0,03324	— 0,0661	— 0,0709	0,859	0,849
†0,10040	0,1000	0,447	— 0,39984	0,1000	— 0,1013	(— 0,1013)	0,792	(0,792)
0,33757	0,3346	0,818	— 0,33836	0,3334	— 0,1047	— 0,1230	0,785	0,753
0,50948	0,5034	1,003	— 0,31865	0,5003	— 0,115	— 0,117	0,767	0,764
0,77137	0,7587	1,230	— 0,29571	0,7406	— 0,091	— 0,098	0,811	0,798
†1,0381	1,0159	1,427	— 0,27802	1,0007	— 0,071	(— 0,071)	0,849	(0,849)
1,9278	1,8535	1,927	— 0,23598	1,8002	+ 0,030	+ 0,038	1,072	1,092
†4,484	4,104	2,868	— 0,15506	3,860	+ 0,381	(+ 0,381)	2,405	(2,405)

Annahme II: H_3O^+-Ionen $\frac{1000\,\bar c}{M_0}$	$\bar c_0$	$(\log \bar f_{H_3O\,Cl} - \frac{1}{2}\log \bar f_0)$ beob.	$^{10}\log \varphi_{HCl}$ beob.
0,0334	0,9988	— 0,0703	— 0,0661
0,1002	0,9974	— 0,0913	— 0,1013
0,3354	0,9878	— 0,1021	— 0,106
0,5049	0,9820	— 0,114	— 0,118
0,7608	0,9726	— 0,108	— 0,102
1,0190	0,9627	— 0,089	— 0 072
1,8632	0,9329	— 0,011	+ 0,027
4,131	0,8504	+ 0,318	+ 0,354

†) Vergleiche die Bemerkung zu Tabelle VI, S. 124. Die beiden ersten Meßpunkte wurden fortgelassen, da die wahren Werte von E bei diesen offensichtlich gefälscht sind, wie auch aus den Messungen von Noyes und Ellis an der Zelle mit der $AgCl$-Elektrode hervorgeht.

$$ {}^{10}\log \bar f - \frac{1}{2}\log \bar f_0 + y_0 = \frac{E}{0{,}1183} - \left[{}^{10}\log \gamma' \cdot \frac{1}{1+\frac{M_0\gamma'}{1000}} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log \frac{1-\frac{M_0\gamma'}{1000}}{1+\frac{M_0\gamma'}{1000}} \right] $$

mit

$$ y_0 = \frac{E_0^*}{0{,}1183} - {}^{10}\log \frac{M_0}{1000}. $$

Hiernach kann die linke Seite aus den Messungen abgeleitet werden. So wurde verfahren. Zur Berechnung des Ausdrucks $^{10}\log \bar f - {}^1/_2\,{}^{10}\log \bar f_0$ selber wurde für y_0 der Wert benutzt, welcher sich auf Grund der Annahme I durch Extrapolation ergab, da für kleine Konzentrationen die obige Formel in die bei der Annahme I gültige Formel übergeht[1]); einmal weil dann die rechten Seiten beider Gleichungen identisch werden und weiter, weil $\log \bar f_0$ von höherer Ordnung verschwindet als $\log \bar f$, denn das erstere geht proportional mit $(2\gamma)^{3/2}$, das letztere mit $\sqrt{2\gamma}$.

In der Tabelle X sind unter Annahme II die Konzentrationen $1000\bar c/M_0$, $\bar c_0$ und die in der angegebenen Weise erhaltenen Werte von $^{10}\log \bar f - {}^1/_2 \log \bar f_0$ eingetragen.

1) Es muß nur die Konstante y_0 anders gedeutet werden.

Nun wird $^1/_2\,{}^{10}\log \bar f_0$ klein neben $^{10}\log \bar f$ sein. So extrapoliert man z. B. aus den in Tabelle V mitgeteilten Zahlen, daß $^{10}\log \bar f_0$ bei $\gamma = 4$ für $\bar\delta = 10$ nur etwa — 0,05 beträgt, also wäre $^1/_2 \log \bar f_0 = -0{,}025$[1]). Man würde also für den letzten Meßpunkt etwa erhalten:

$$ {}^{10}\log \bar f = 0{,}318 - 0{,}025 = 0{,}293. $$

Vergleicht man dies mit dem Werte $^{10}\log f = 0{,}381$, wie er auf Grund der Annahme I für den Aktivitätskoeffizienten des H^+-Ions erhalten wurde, so sieht man, daß der Unterschied nicht sehr beträchtlich ist. Er nimmt mit kleiner werdender Konzentration übrigens schnell ab. Man wird also aus Aktivitätsmessungen nichts über die Existenz oder Nichtexistenz von H_3O^+-Ionen ableiten können.

In der Tabelle X haben wir schließlich noch die Werte für $^{10}\log \varphi$ angegeben, wobei die φ die Faktoren sind, mit denen die Konzentration γ

1) Daß man $\bar\delta = 10$ nimmt, ist natürlich im Sinne einer sukzessiven Näherung berechtigt; denn man weiß, daß $\log \bar f_0 << \log \bar f$, also setzt man zunächst näherungsweise $\log \bar f_0 = 0$, stellt fest, welchem $\bar\delta$ dann $\log \bar f$ entsprechen würde (das ist etwa $\bar\delta = 10$) und sieht nun zu, welchen Wert $\frac{1}{2}\log \bar f_0$ bei $\bar\delta = 10$ besitzt.

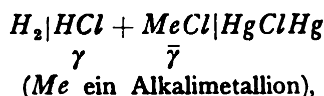
wasserfreier HCl in Mol pro Liter multipliziert werden muß, damit gilt[1]):

$$E = E_0 - 0{,}1183\,{}^{10}\log \gamma\varphi.$$

§ 12. Gemische von Salzsäure mit Alkalichloriden (Neutralsalzwirkung).

Im folgenden handelt es sich um Aktivitätsmessungen von Salzsäure in Lösungen, welche Chloride der Alkalimetalle enthalten. Es soll an ihnen gezeigt werden, daß das Verhalten solcher Gemische durch unsere Theorie erklärt und aus dem Verhalten der reinen Bestandteile abgeleitet werden kann.

Über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Aktivität von Säuren sind eine große Anzahl von Messungen ausgeführt worden. Wir wählen von diesen diejenigen aus, welche mit Anordnungen vorgenommen wurden, bei denen kein Diffusionspotential auftritt. Das sind einmal Messungen von Harned[2]) an Zellen des Typus.



$$H_2|\underset{\gamma}{HCl} + \underset{\bar{\gamma}}{MeCl}|HgClHg$$

(Me ein Alkalimetallion),

bei welchen die Konzentration γ der Salzsäure konstant gleich 0,1 gehalten, und die Konzentration $\bar{\gamma}$ des Salzes innerhalb der Grenzen $\bar{\gamma} = 0$ bis etwa $\bar{\gamma} = 4$ variiert wurde; und weiter Messungen von Loomis, Essex und Meachem[3]) an einer Zelle vom gleichen Typus, bei welchen das zugesetzte Alkalisalz KCl war, und bei konstant gehaltener Gesamtkonzentration $\gamma' + \bar{\gamma}' = 0{,}1$ das Verhältnis der Konzentration der Salzsäure zu der des KCl variiert wurde[4]).

Diese Messungen liefern nur das geometrische Mittel der Aktivitätskoeffizienten von H- und Cl-Ionen. Es sind auch schon oft unter Benutzung von Konzentrationszellen mit Diffusionspotential sowohl in reinen Lösungen als in Gemischen Messungen ausgeführt worden, um die Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen zu bestimmen. An Gemischen von Salzsäure mit Alkalichloriden geschah dies insbesondere von Harned[2]), der eine eingehende Untersuchung angestellt hat, um diese Einzelbestimmung zu ermöglichen. Es ist natürlich von großer Wichtigkeit, hier Genaueres festzustellen; wegen der Unsicherheit bei der Eliminierung des Diffusionspotentials sind aber seine Resultate in dieser Beziehung wohl nicht ganz einwandfrei. Wir werden deshalb nachher diesen Punkt nur kurz streifen und hauptsächlich diejenigen Messungen behandeln, bei welchen kein Diffusionspotential vorkommt.

Dabei wollen wir darauf verzichten, mit den rationellen Aktivitätskoeffizienten f zu rechnen; einmal weil die Umrechnung der γ-Konzentrationen in die Molenbrüche nicht vorgenommen werden kann, da die Dichten der Gemische unbekannt sind. Dann zeigt sich aber auch bei den einfachen Salzen (wie man den dort mitgeteilten Zahlen entnimmt), daß die φ selbst bei höheren Konzentrationen nicht sehr von den f abweichen. Wir werden deshalb im Folgenden einfach die φ mit den f identifizieren. Weiter werden wir auch absehen von der Möglichkeit der Existenz der H_3O^+-Ionen, da sich bei der Diskussion der Messungen an der Salzsäure ergab, daß ihr Einfluß von verhältnismäßig geringfügigem Betrage ist.

a) Messungen bei konstanter HCl-Konzentration $\gamma = 0{,}1$.

Wir berechnen zunächst aus den Messungen von Harned den Mittelwert

$$\varphi_{HCl} = \sqrt{\varphi_H \varphi_{Cl}}$$

der Aktivitätskoeffizienten φ_H, φ_{Cl} des H- bzw. Cl-Ions im Gemisch $HCl + MeCl$. Sei γ die Konzentration des HCl, $\bar{\gamma}$ die des Alkalichlorids $MeCl$ in Mol pro Liter, dann gilt für das Potential der Zelle bei 25° C:

$$E = E_0 + 0{,}05915\,{}^{10}\log \gamma(\gamma + \bar{\gamma})\varphi_H\varphi_{Cl},$$

da γ die Konzentration der H-Ionen und $\gamma + \bar{\gamma}$ die der Cl-Ionen ist. Hieraus kann der Ausdruck

$$\begin{aligned} {}^{10}\log \varphi_{HCl} + \frac{E_0}{0{,}1183} &= \frac{1}{2}\,{}^{10}\log \varphi_H\varphi_{Cl} + \frac{E_0}{0{,}1183} \\ &= \frac{E}{0{,}1183} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log \gamma(\gamma + \bar{\gamma}) \end{aligned} \qquad (114)$$

in Abhängigkeit von $\bar{\gamma}$ und γ bestimmt werden. Harned hielt $\gamma = 0{,}1$ konstant und variierte $\bar{\gamma}$; aus seinen Messungen bekommen wir also die Abhängigkeit von ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$ von der Salzkonzentration $\bar{\gamma}$ bei konstanter Säurekonzentration $\gamma = 0{,}1$.

Die zunächst unbekannte Konstante E_0 kann bestimmt werden unter Heranziehung der im vorigen Paragraphen behandelten Messungen von Ellis; denn für $\gamma = 0{,}1$, $\bar{\gamma} = 0$ haben

1) Ist die Annahme I richtig, dann ist φ als stöchiometrischer Aktivitätskoeffizient des H^+-Ions, ist die Annahme II richtig, dann ist φ als „apparenter" Aktivitätskoeffizient des H_3O^+-Ions (bezogen auf Konzentration in Mol pro Liter) im Sinne Bjerrums zu deuten.

2) H. S. Harned, Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 1808, 1920; vgl. die dort zitierten früheren Arbeiten desselben Autors.

3) W. E. Loomis, J. L. Essex und M. R. Meachem, ibid. 39, 1133, 1917.

4) Dieselben Messungen sind auch ausgeführt von Ming Chow, ebenda 42, 497, 1920, auf deren Diskussion wir jedoch verzichten wollen.

sowohl Harned wie Ellis das Potential der Zelle gemessen. Aus den Messungen von Ellis berechneten wir (siehe Tabelle X)

$$({}^{10}\log \varphi_{HCl})_{\gamma = 0,1, \bar{\gamma} = 0} = -0,1013;$$

aus dem von Harned gemessenen $E_{\gamma = 0,1, \bar{\gamma} = 0}$ bestimmt sich also die Konstante E_0 in (114) und damit kann ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$ selber berechnet werden[1]).

Tabelle XI.

$HCl(\gamma = 0,1) + KCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma + \bar{\gamma}) = \Gamma$. $T = 298$.

$\bar{\gamma}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0,0000	0,2000	0,447	— 0,39898	— 0,1013 (Ellis)
0,2000	0,6000	0,775	— 0,37424	— 0,1303
			— 0,37421	— 0,1300
0,5000	1,2000	1,095	— 0,35736	— 0,1381
1,0000	2,2000	1,483	— 0,34029	— 0,1248
			0,34032	— 0,1267
2,0000	4,2000	2,050	— 0,31618	— 0,0620
			— 0,31624	— 0,0626
3,0000	6,2000	2,490	— 0,2963	+ 0,0209
			— 0,2965	+ 0,0197

Die folgenden Tabellen XI, XII, XIII geben eine Übersicht über die Resultate für KCl, $NaCl$, $LiCl$ als zugesetztes Salz. Die erste Spalte enthält jeweils die Konzentration $\bar{\gamma}$ des zugesetzten Salzes, die zweite und dritte Spalte die ionale Konzentration $\Gamma = 2(\gamma + \bar{\gamma})$ der Lösung, bzw. die Wurzel aus dieser Größe (siehe weiter unten). Die vierte Spalte enthält die gemessenen Werte für das Potential der Zelle bei 25° C, und die fünfte Spalte die in der oben angegebenen Weise berechneten Werte von ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$.

Tabelle XII.

$HCl(\gamma = 0,1) + NaCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma + \bar{\gamma}) = \Gamma$. $T = 298$.

$\bar{\gamma}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0,1000	0,4000	0,633	— 0,38298	— 0,1173
0,2000	0,6000	0,775	— 0,37379	— 0,1270
0,3600	0,9200	0,960	— 0,36243	— 0,1233
0,5000	1,2000	1,096	— 0,35587	— 0,1254
0,6000	1,4000	1,183	— 0,35142	— 0,1215
0,9000	2,0000	1,414	— 0,34044	— 0,1061
1,0000	2,2000	1,484	— 0,33716	— 0,0992
1,2000	2,6000	1,613	— 0,33119	— 0,0847
1,8000	3,8000	1,950	— 0,31521	— 0,0319
1,985	4,170	2,041	— 0,31079	— 0,0148
2,000	4,200	2,048	— 0,31021	— 0,0116
2,565	5,330	2,307	— 0,29696	+ 0,0481
3,000	6,200	2,490	— 0,28688	+ 0,1013
3,452	7,110	2,667	— 0,27709	+ 0,1564

1) Man könnte auch direkt den Wert von E_0 nach Ellis (entsprechend dem dort angegebenen Werte von γ_0) einsetzen, da es sich um dieselbe Zelle handelt. Indessen weisen die von Ellis und Harned angegebenen Werte von E bei $\gamma = 0,1$, $\bar{\gamma} = 0$ eine Differenz von 0,00086 Volt auf, so daß es sicherer erscheint, so zu verfahren wie oben angegeben.

Tabelle XIII.

$HCl(\gamma = 0,1) + LiCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma + \bar{\gamma}) = \Gamma$. $T = 298$.

$\bar{\gamma}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0,4165	1,0330	1,016	— 0,35867	— 0,1153
0,8342	1,8684	1,368	— 0,33919	— 0,0808
1,668	2,536	1,881	— 0,31196	+ 0,0108
2,503	5,206	2,283	— 0,28795	+ 0,1299
3,336	6,872	2,660	— 0,26485	+ 0,2650
4,171	8,542	2,922	— 0,24154	+ 0,4155

Außerdem sind in Fig. 12 die Werte von ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$ für die verschiedenen zugesetzten Salze als Funktion von

$$\Gamma = \sqrt{2(\bar{\gamma} + \gamma)}, \quad (\gamma = 0,1)$$

aufgetragen; man findet in der Figur noch die Kurve für die reine HCl ($\bar{\gamma} = 0$). Zum Vergleich ersieht man weiter aus Fig. 13 den Verlauf von ${}^{10}\log \varphi$ für die reinen Salze $NaCl$, $LiCl$, bzw. nochmals für die reine HCl.

Man stellt zunächst qualitativ folgendes fest: Bei kleineren Konzentrationen wird der Aktivitätskoeffizient durch Zusatz von Neutralsalz erniedrigt, bei größeren Konzentrationen sehr beträchtlich erhöht, und zwar letzteres um so mehr, je stärker der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes selber mit der Konzentration anwächst. Was das KCl anbetrifft, so wurde ja bemerkt, daß sein Aktivitätskoeffizient bei höheren Konzentrationen schwächer anwächst als der des $NaCl$. Auffällig erscheint, daß der Aktivitätskoeffizient φ_{HCl} in $LiCl$ bei gleicher ionaler Konzentration größer werden soll (siehe die beiden letzten Meßpunkte) als derjenige der reinen HCl, obwohl das reine $LiCl$ selber einen kleineren Aktivitätskoeffizienten wie die reine HCl hat.

Bekanntlich hat Lewis[1]) einen allgemeinen Satz aufgestellt, den er die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen" nennt, welcher lautet: „In verdünnten Elektrolytlösungen hängt der Aktivitätskoeffizient eines Ions nur von der gesamten Ionenstärke der Lösung ab." Dabei versteht er unter der Ionenstärke der Lösung den Ausdruck

$$\frac{1}{2} \sum \gamma_i' z_i^2,$$

also (bis auf den Unterschied von γ_i und γ_i', der bei kleineren Konzentrationen bedeutungslos wird) die Hälfte der von uns eingeführten ionalen Konzentration

$$\Gamma = \sum \gamma_i z_i^2$$

1) G. N. Lewis und M. Randall, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921 und Thermodynamics and the free Energy of Chem. Substances (New York 1923, Mc Graw Hill Book Company).

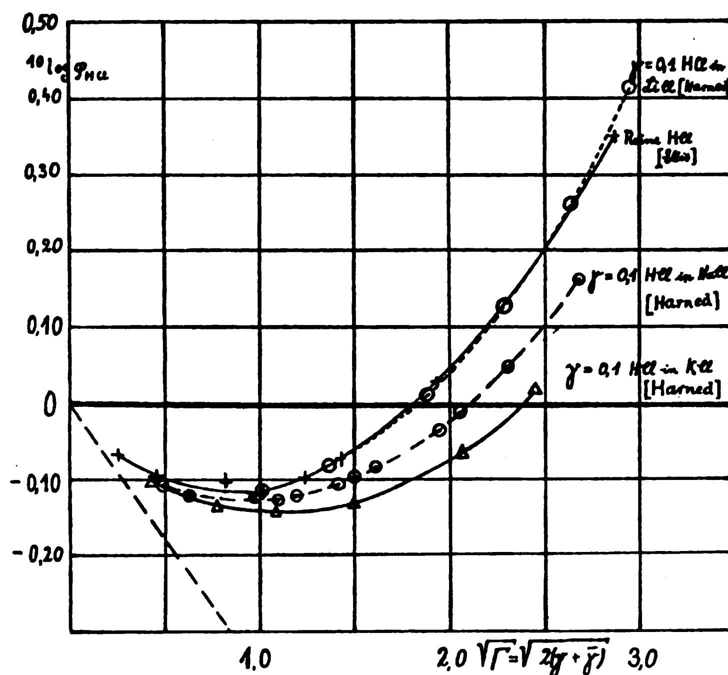


Fig. 12.

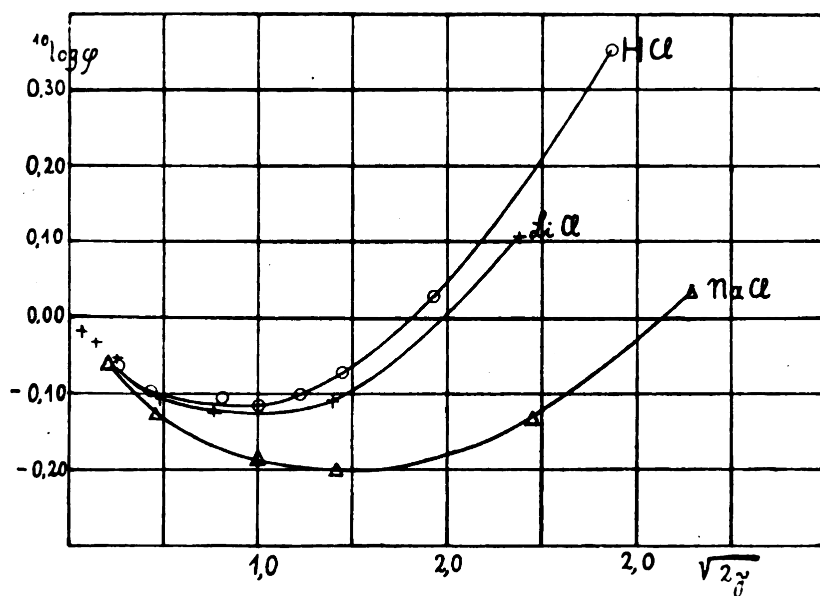


Fig. 13.

der Lösung, so daß im Lewisschen Satze statt Ionenstärke auch ionale Konzentration gesagt werden kann. Lewis will diesen Satz als Grenzgesetz aufgefaßt wissen, d. h. er soll eine um so bessere Annäherung an die Wirklichkeit darstellen, je verdünnter die Lösung ist.

In unserem Falle ist nun

$$\Gamma = 2(\gamma + \bar{\gamma}),$$

da z_i^2 für alle in der Lösung vorhandenen Ionen 1 ist und die Konzentrationen γ_i sind:

$$H: \gamma_H = \gamma,$$
$$Me: \gamma_{Me} = \gamma.$$
$$Cl: \gamma_{Cl} = \gamma + \bar{\gamma}.$$

Wie man aus der Fig. 12 ersieht, ist der Lewissche Satz für höhere ionale Konzentrationen nicht mehr gültig [1]), denn die Aktivitätskoeffizienten φ_{HCl} sind bei gleicher ionaler

1) Man kann sich leicht überzeugen, daß dafür nicht etwa der Unterschied zwischen γ_i' und γ_i verantwortlich gemacht werden kann.

Konzentration verschieden, je nachdem ob *KCl, NaCl, LiCl* zugesetzt ist oder ob wir reine *HCl* haben. Andererseits aber demonstriert die Figur, wie mit abnehmender ionaler Konzentration die Kurven für die verschiedenen Salze immer näher zusammenrücken, d. h. die Abweichungen vom Lewis schen Satze immer geringer werden.

Daß der Lewissche Satz, und zwar ganz in dem Sinne als Grenzgesetz aus unserer Theorie folgt, wurde bereits früher festgestellt (III). Die allererste Annäherung für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions, welche genügend genau gilt, wenn die ionale Konzentration so klein ist, daß die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa_0}$ groß genug gegenüber den Abmessungen der Ionen ist, lautet ja:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}\frac{N}{1000}} \sqrt{\Gamma}; \quad (115)$$

Es ist also in der Grenze für genügend kleine Konzentrationen $\log f_i$ in der Tat nur abhängig von Γ und zwar nimmt es proportional der Wurzel aus dieser Größe ab. Diese Proportionalität mit $\sqrt{\Gamma}$ ist durch Brönsted[1]) an Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung sehr schwer löslicher Salze auf das Beste bestätigt worden, auch im theoretisch berechneten Proportionalitätsfaktor, wie er durch (115) gegeben ist. Die zweite Näherung, welche nur auf die endlichen Ionenabmessungen, nicht aber auf die Änderung der D. K. mit der Konzentration Rücksicht nahm, ergab, wenn alle die Größen a_i, welche ein Maß darstellen für die Annäherungsabstände, bis auf die sich die in der Lösung vorhandenen Ionen einem Ion der Sorte i nähern können, als gleich angesehen werden[2]):

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{D_0 k T}\frac{1}{1000}} \sqrt{\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + a\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{D_0 k T}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}}; \quad (115\,a)$$

nur insofern als die a_i für die verschiedenen Ionen voneinander verschieden sind ergeben sich also nach dieser zweiten Näherung Abweichungen vom Lewisschen Satze. (Genau genommen ist noch zu berücksichtigen, daß die a_i von der Zusammensetzung der Lösung abhängen, da sie Mittelwerte für die Annäherungsabstände darstellen.) So erklärt sich, daß der Lewissche Satz noch bis zu höheren Konzentrationen genauer gilt als das Grenzgesetz. Aus dem Ausdruck (115a) folgt weiter, daß der Aktivitätskoeffizient eines Ions durch Zusatz irgendwelcher anderer Elektrolyte, der ja Γ vergrößert, erniedrigt wird, denn der Zähler wächst in dem Konzentrationsgebiet in welchem (115a) noch genügend gültig ist, bei den Werten welche a praktisch besitzt stärker als der Nenner. Dieses entspricht bei kleineren Konzentrationen der Erfahrung (siehe oben).

Was folgt nun aber für höhere Konzentrationen, bei denen die Einführung der endlichen Ionengröße nicht mehr ausreicht, sondern bei denen noch die Veränderung der D. K. berücksichtigt werden muß? Dann treten die individuellen Eigenschaften der Ionen hervor, welche nun nicht mehr durch die a_i allein gemessen werden können. Wir haben versucht diese individuellen Eigenschaften durch die Größen δ_i zu fassen, welche ein Maß dafür sind, wie stark die Ionensorte i die D. K. vermindert, und müssen nun zusehen, ob dieser Ansatz ausreichend ist, um das Verhalten von konzentrierteren Gemischen zu erklären.

In § 7 haben wir bereits für ein beliebiges Gemisch die Aktivitätskoeffizienten berechnet, und wir brauchen also nur die dort angegebenen Formeln für unseren Fall zu spezialisieren. Um die Verhältnisse nicht gar zu kompliziert zu gestalten, und weil wir im Gemisch über die a_i und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung nichts aussagen können, wollen wir die vereinfachende Annahme zugrunde legen, wir könnten alle a_i durch ein mittleres a ersetzen.

Sind in dem Ansatz:

$$D = D_0 - \sum \delta_i \gamma_i$$

δ_H, δ_{Cl}, δ_{Me} die für die Ionen H, Cl, Me charakteristischen Konstanten, und ist ferner γ die Konzentration der HCl und $\bar{\gamma}$ die Konzentration des Salzes $MeCl$, also $\Gamma = 2(\gamma + \bar{\gamma})$ die ionale Konzentration der Lösung, dann erhält man unter der Annahme $a_i = a$ aus der allgemeinen Formel (85) bis (85b) für 25° C, wenn man noch

$$a \cdot 0{,}232 \cdot 10^{-8} = A$$

setzt:

$$^{10}\log f_H = (^{10}\log f_H)^0 + (^{10}\log f_H)^* \quad (116)$$

mit

$$(^{10}\log f_H)^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1 + A\sqrt{\Gamma}} \quad (116\,a)$$

und

---

1) l. c. S. 94.

2) Die Formel, welche gilt, wenn man diese Annahme nicht macht, ist unter (84a) angegeben.

$$\begin{aligned}({}^{10}\log f_H)^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,\frac{\Gamma}{1+A\sqrt{\Gamma}}\left[\delta_H\left(1+\frac{\gamma}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\ & -\frac{0{,}00225}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\,\Gamma^{3/2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\ & +\frac{0{,}000246}{a}\cdot 10^{-8}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^2\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\ & \cdot\left[\delta_H\left(2+\frac{\gamma}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right];\end{aligned} \tag{116b}$$

ferner wird

$$^{10}\log f_{Cl} = ({}^{10}\log f_{Cl})^0 + ({}^{10}\log f_{Cl})^* \tag{117}$$

mit

$$({}^{10}\log f_{Cl})^0 = ({}^{10}\log f_H)^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \tag{117a}$$

und

$$\begin{aligned}({}^{10}\log f_{Cl})^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,\frac{\Gamma}{1+A\sqrt{\Gamma}}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{3}{2}\,\delta_{Cl}\right]\\ & -\frac{0{,}00225}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\,\Gamma^{3/2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\ & +\frac{0{,}000246}{a}\cdot 10^{-8}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^2\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\ & \cdot\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}+\frac{5}{2}\,\delta_{Cl}\right].\end{aligned} \tag{117b}$$

Schließlich ist

$$^{10}\log f_{HCl} = ({}^{10}\log f_{HCl})^0 + ({}^{10}\log f_{HCl})^* \tag{118}$$

mit

$$({}^{10}\log f_{HCl})^0 = ({}^{10}\log f_H)^0 = ({}^{10}\log f_{Cl})^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \tag{118a}$$

und

$$({}^{10}\log f_{HCl})^* = \frac{1}{2}\left[({}^{10}\log f_H)^* + ({}^{10}\log f_{Cl})^*\right] \tag{118b}$$

Den Ausdruck für $({}^{10}\log f_{Me})^*$ schreiben wir nicht besonders hin; man erhält ihn, wie ohne weiteres klar ist, wenn man in (116b) die Größen δ_H und δ_{Me}, sowie γ und $\bar{\gamma}$ miteinander vertauscht. Für $({}^{10}\log f_{Me})^0$ gilt natürlich infolge unserer Annahme gleicher a_i:

$$({}^{10}\log f_{Me})^0 = ({}^{10}\log f_H)^0 = ({}^{10}\log f_{Cl})^0.$$

Während also der erste Anteil $({}^{10}\log f_i)^0$ mit zunehmendem Γ abnimmt und zwar wie

$$\frac{\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}}\,{}^{1)},$$

was bei kleineren Konzentrationen die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten der Ionen bedingt, wächst der zweite Anteil $({}^{10}\log f_i)^*$ mit zunehmendem Γ und zwar in erster Näherung Γ proportional, und dieses Anwachsen überwiegt um so mehr, je größer Γ wird. Die Stärke des Anwachsens für die verschiedenen Ionen hängt dabei in komplizierterer Weise von den die Ionen charakterisierenden Größen und der Zusammensetzung des Gemisches (d. h. γ, $\bar{\gamma}$) ab.

1) Bei höheren Werten von Γ wird auch der Absolutwert dieses Ausdruckes abnehmen.

Die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in der reinen Säure bzw. im reinen Salz erhält man aus den oben angegebenen allgemeinen Ausdrücken, indem man darin $\bar{\gamma}$ bzw. $\gamma = 0$ setzt. Man entnimmt dann aus diesen Ausdrücken, daß das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten eines Ions von den δ Werten beider Ionen abhängt, daß aber der Aktivitätskoeffizient desjenigen Ions stärker anwächst, welches den größeren δ-Wert besitzt. So wird z. B. für die reine Säure der maßgebende Faktor für das Anwachsen im ersten Gliede des Ausdrucks (116b) für $({}^{10}\log f_H)^*$ $(\frac{3}{2}\delta_H + \frac{1}{2}\delta_{Cl})$, während der entsprechende Faktor im ersten Gliede von (117b) für $({}^{10}\log f_{Cl})^*$ $(\frac{3}{2}\delta_{Cl} + \frac{1}{2}\delta_H)$ wird.

Die Tatsache, daß im Aktivitätskoeffizienten des Ions 1 der Wert δ_1 des Ions selber mit dem Faktor 3/2, der Wert δ_2 des anderen Ions 2 hingegen nur mit dem Faktor $1/2$ auftritt, kann man folgendermaßen veranschaulichen. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ist ein Maß für die elektrische Arbeit, die man leisten muß um ein Ion aus einer un-

endlich verdünnten Lösung in die Lösung endlicher Konzentration überzuführen. Der Anteil dieser Arbeit, welcher von der Veränderung der D. K. herrührt und $({}^{10}\log f_1)^*$ liefert, kann als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden. Einmal muß man zur Überführung eines Mols des Ions 1 in die Lösung Arbeit leisten, da deren D. K. vermindert ist; dem entspricht in erster Näherung für $({}^{10}\log f_1)^*$ ein Glied

$$\frac{1}{kT}\frac{\varepsilon^2}{2D_0{}^2a}\frac{\delta_1+\delta_2}{2}2\gamma,$$

da die D. K. um

$$\frac{\delta_1+\delta_2}{2}\cdot 2\gamma$$

vermindert ist. Außerdem muß man aber noch Arbeit leisten, weil durch die Überführung des Ions 1 die D. K. weiter vermindert wird, und dieses eine Vermehrung der Energie der schon in der Lösung vorhandenen Ionen bedeutet, welche um so größer ist, je stärker das überführte Ion die D. K. vermindert. Dem entspricht in erster Näherung für $({}^{10}\log f_1)^*$ ein Glied

$$\frac{1}{kT}\frac{\varepsilon^2}{2D_0{}^2a}\delta_1\cdot 2\gamma$$

da die D. K. bei der Überführung eines Mols der Ionensorte 1 um δ_1 vermindert wird und sich in der Lösung 2γ Mole Ionen befinden. Die Summe dieser beiden Glieder ergibt also für $({}^{10}\log f_1)^*$ ein Glied mit dem Faktor $\frac{3}{2}\delta_1+\frac{1}{2}\delta_2$ und entsprechend ergibt sich für $({}^{10}\log f_2)^*$ der Faktor $\frac{3}{2}\delta_2+\frac{1}{2}\delta_1$.

Von besonderem Interesse ist es, den Grenzfall verschwindender Säurekonzentration in einer Lösung endlicher Salzkonzentration zu betrachten, der sich aus den allgemeinen Formeln ergibt, wenn man darin $\gamma=0$ setzt. Für diesen Fall gilt für den Aktivitätskoeffizienten des H-Ions folgendes: Der erste Anteil $({}^{10}\log f_H)^0$ ist derselbe, wie er bei gleicher ionaler Konzentration in der reinen Säure wäre (wenigstens sofern alle a als gleich angesehen werden können) und zwar ist er durch den Ausdruck $-\frac{\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}}$ bestimmt.

Der zweite Anteil $({}^{10}\log f_H)^*$ wächst mit zunehmender Salzkonzentration; für sein Anwachsen ist einmal das δ_H maßgebend und daher erklärt sich die starke Wirkung der Neutralsalze gerade auf die Aktivität des H-Ions, da dieses durch einen besonders hohen Wert von δ_H ausgezeichnet ist; weiter ist das Anwachsen um so größer, je größer das δ des zugesetzten Salzes ist. Dann betrachtet man den ersten Summanden[1]) in dem Ausdruck (116 b) für $({}^{10}\log f_H)^*$, so wird der für das Anwachsen maßgebende Faktor bei verschwindender HCl-Konzentration ($\gamma=0$):

$$[\delta_H+\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}],$$

während andererseits das Anwachsen von $({}^{10}\log f_{MeCl})^*$ im reinen Salz durch den Faktor

$$[\delta_{Me}+\delta_{Cl}]$$

gegeben ist. Die Aktivitätskoeffizienten des Me- und Cl-Ions sind natürlich bei verschwindender Säurekonzentration dieselben wie im reinen Salz.

Die Hydratationstheorie in ihrer bisher üblichen Fassung (Bindung von Wasser durch die Ionen) ist nicht imstande, zu erklären, warum (in unserer Darstellung) der Aktivitätskoeffizient des H-Ions (und damit auch der HCl) in einer Neutralsalzlösung bei verschwindender Säurekonzentration größer wird als der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes, wie das hier im Faktor

$$[\delta_H+\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}]$$

zum Ausdruck kommt. Denn sie macht für das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten eine Konzentrationsverminderung des Wassers verantwortlich, die natürlich im Falle verschwindender Säurekonzentration lediglich von der Stärke der Hydratation der Ionen des Salzes und der Salzsäurekonzentration abhängen kann. Es könnte also die Konzentration des H-Ions (oder der HCl) nicht stärker vermehrt werden, als dies auch für die Ionen des Salzes in der reinen Salzlösung der Fall ist und es muß deshalb von jenem Standpunkte aus unverständlich bleiben, warum der Aktivitätskoeffizient des H-Ions mit zunehmender Salzkonzentration stärker anwächst als der des Salzes selber[2]). Hier ergibt sich anschaulich die Erklärung ganz in derselben Weise wie dies oben für die Einzelaktivitätskoeffizienten des reinen Salzes auseinandergesetzt wurde. Einmal hat man bei der Überführung des H-Ions aus unendlich verdünnter Lösung in die Salzlösung endlicher Konzentration Arbeit zu leisten, weil die D. K. der Lösung geringer ist; dem entspricht in dem obigen Faktor der Anteil

$$\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}.$$

Außerdem aber wird an den in der Lösung vor-

1) Die Behauptung gilt auch, wenn man die folgenden Glieder mit berücksichtigt.

2) Man kann allerdings im Sinne von Bjerrum noch die verminderte Aktivität des Wassers für die Vermehrung der Aktivität des H-ions verantwortlich machen (vgl. (28)), indem die Konzentrationsverminderung des freien Wassers einmal als Verminderung der Konzentration des H-ions und zweitens infolge des Gleichgewichts zwischen hydratisierten und unhydratisierten Ionen in den Ausdruck für das Potential der H-elektrode eingeht. Indes muß man alsdann außerordentlich hohe Hydrationszahlen für das H-ion annehmen.

handenen Ionen Arbeit geleistet, weil die Überführung des H-Ions die D. K. vermindert; dem entspricht in dem obigen Faktor der Anteil δ_H. Wenn δ_H größer als $\frac{1}{2}(\delta_{Me} + \delta_{Cl})$ ist, so wächst also der Aktivitätskoeffizient des H-Ions in der Salzlösung und mithin auch wie man leicht feststellt, der der HCl mit der Konzentration stärker an als der des Salzes.

Analoge Betrachtungen gelten im Falle verschwindender Salzkonzentration für den Aktivitätskoeffizienten des Me-Ions in Säure endlicher Konzentration.

Wir haben nun die sich nach den Formeln (116) bis (118b) ergebenden Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen H, Cl und ihren Mittelwert zahlenmäßig berechnet[1]) unter der Annahme eines mittleren Radius

$$a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}\ (A = 0{,}58);$$

ferner nahmen wir an

$$\delta_H = 17, \quad \delta_{Me} = 6, \quad \delta_{Cl} = 3,$$

indem wir davon ausgingen, daß bei KCl die Werte beider Ionen gleichgesetzt wurden und etwa $\delta_{KCl} = 3$ ist. Mit den angegebenen Werten für die δ_i wird dann $\bar{\delta}_{HCl} = 10$, $\bar{\delta}_{MeCl} = 4{,}5$, so wie es früher für HCl und $NaCl$ annähernd bestimmt wurde. Der Radius $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ liegt näher an dem Werte $a_{NaCl} = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ als an dem Werte $a_{HCl} = 3{,}23 \cdot 10^{-8}$, und zwar wurde er deshalb näher an dem Werte a_{NaCl} gewählt, weil die $NaCl$-Konzentration die der HCl bei den Messungen von Harned überwiegt. Wir werden also erwarten, daß das Resultat der Berechnung den Verlauf von $^{10}\log f_{HCl}$ bei Zusatz von $NaCl$ angenähert wiedergibt. Wir bemerken jedoch, daß der Wert für a einigermaßen willkürlich gewählt und nicht etwa so bestimmt wurde, daß er für das Gemisch die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung ergibt.

Die folgende Tabelle XIV, sowie die Fig. 14 geben zunächst eine Übersicht über die mit diesen Konstanten berechneten Werte der $^{10}\log f_i$ der einzelnen Ionen in der reinen Säure, bzw. im reinen Salz, sowie über ihre Mittelwerte als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$. Zum Vergleich sind die Werte von $^{10}\log f_{HCl}$ und $^{10}\log f_{NaCl}$ eingetragen (in der Figur als gestrichelte Kurven), wie sie früher aus den Messungen von Ellis, bzw. Allmand und Polack abgeleitet wurden. Man sieht, daß bei HCl die beobachtete Kurve für höhere Konzentrationen[2]) etwas unter der berechneten liegt entsprechend dem für HCl zu klein angenommenen Werte von a, während beim $NaCl$ das Umgekehrte der Fall ist entsprechend dem für $NaCl$ zu groß angenommenen Werte von a.

Die Tabelle XV, sowie die Fig. 15 gibt weiter das Resultat für die berechneten Werte von $^{10}\log f_H$, $^{10}\log f_{Cl}$, sowie $^{10}\log f_{HCl}$ im Gemisch als Funktion von

$$\sqrt{\Gamma} = \sqrt{2(\gamma + \gamma)}$$

bei $\gamma = 0{,}1$. Ferner sind die aus den Messungen von Harned abgeleiteten Werte für $^{10}\log \varphi_{HCl}$ im Gemisch

$$HCl(\gamma = 0{,}1) + NaCl(\gamma)$$

angegeben und in der Figur als gestrichelte Kurve eingezeichnet.

Man sieht, daß der Verlauf der berechneten Kurve $^{10}\log f_{HCl}$ der beobachteten $^{10}\log \varphi_{HCl}$ durchaus entspricht mit ungefähr demselben Genauigkeitsgrad, wie das für die mit dem nicht ganz richtigen Radius berechneten Aktivitätskoeffizienten von reinem $NaCl$ und reiner HCl der Fall ist. Mehr wird man keinesfalls erwarten. Einmal überhaupt der ganzen vereinfachenden Ansätze wegen, welche wir der Rechnung zugrunde gelegt haben, dann wegen der Annahme eines mittleren, noch dazu einigermaßen willkürlich gewählten Radius, weiter wegen des Unterschieds zwischen f und φ, und schließlich eventuell auch infolge der Nichtberücksichtigung der Hydratation des H^+-Ions zu H_3O^+.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vom zugefügten Salz zu diskutieren. Aus den angegebenen Formeln geht ohne weiteres hervor, daß (unter Annahme gleicher Radien) ein Salz bei derselben ionalen Konzentration um so stärker die Aktivitätskonstanten f_H und f_{Cl} erhöht, je größer das δ_{Me} ist, d. h. je stärker der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes selber mit der Konzentration anwächst. Das ist verständlich, denn je stärker durch den Zusatz ein und derselben Konzentration verschiedener Salze die D. K. herabgesetzt wird, um so größer muß der Aktivitätskoeffizient aller Ionen werden. (Wenigstens unter Annahme gleicher Radien.) Wie bereits auseinandergesetzt entspricht das der Erfahrung (vgl. Fig. 12). Daß der Aktivitätskoeffizient φ_{HCl} bei hohen Konzentrationen des zugefügten $LiCl$ ein wenig größer sein soll als bei denselben ionalen Konzentrationen in reiner HCl, erscheint auffällig. Es handelt sich aber nur um einen geringen Betrag. Bei allen Vereinfachungen und Vernachlässigungen, die wir eingeführt haben, brauchen wir uns über diese geringe Diskrepanz nicht zu wundern, wenn sie überhaupt reell ist.

1) Auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des Metallions werde hier verzichtet.

2) Für kleine Konzentrationen ergibt bei richtigem $\bar{\delta}$ ein zu klein angenommener Wert von a zu kleine, für höhere Konzentrationen zu große Werte von $^{10}\log f$. Das Umgekehrte gilt für einen zu groß angenommenen Wert von a.

Tabelle XIV.

$\delta_H = 17$, $\delta_{Na} = 6$, $\delta_{Cl} = 3$; $a_i = a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\delta = 0$ $({}^{10}\log f)_0$	Reine Säure ${}^{10}\log f_H$	${}^{10}\log f_{Cl}$	${}^{10}\log f_{HCl}$	${}^{10}\log f_{HCl}$ beob.†)	Reines Salz ${}^{10}\log f_{Na}$	${}^{10}\log f_{Cl}$	${}^{10}\log f_{NaCl}$	${}^{10}\log f_{NaCl}$ beob.†)
1,2	1,096	— 0,238	— 0,060	— 0,160	— 0,113	— 0,110	— 0,180	— 0,198	— 0,189	— 0,190
2,2	1,483	— 0,282	+ 0,044	— 0,148	— 0,052	— 0,060	— 0,179	— 0,212	— 0,195	— 0,192
4,2	2,048	— 0,332	+ 0,336	— 0,067	+ 0,135	+ 0,044	— 0,142	— 0,219	— 0,181	— 0,160
6,2	2,490	— 0,360	+ 0,736	+ 0,062	+ 0,400	+ 0,220	— 0,074	— 0,211	— 0,143	— 0,105
8,2	2,863	— 0,382	—	—	—	+ 0,380	— 0,008	— 0,200	— 0,104	— 0,030
10,2	3,195	— 0,398	—	—	—	—	+ 0,077	— 0,188	0,055	+ 0,040

†) Interpolierte Werte.

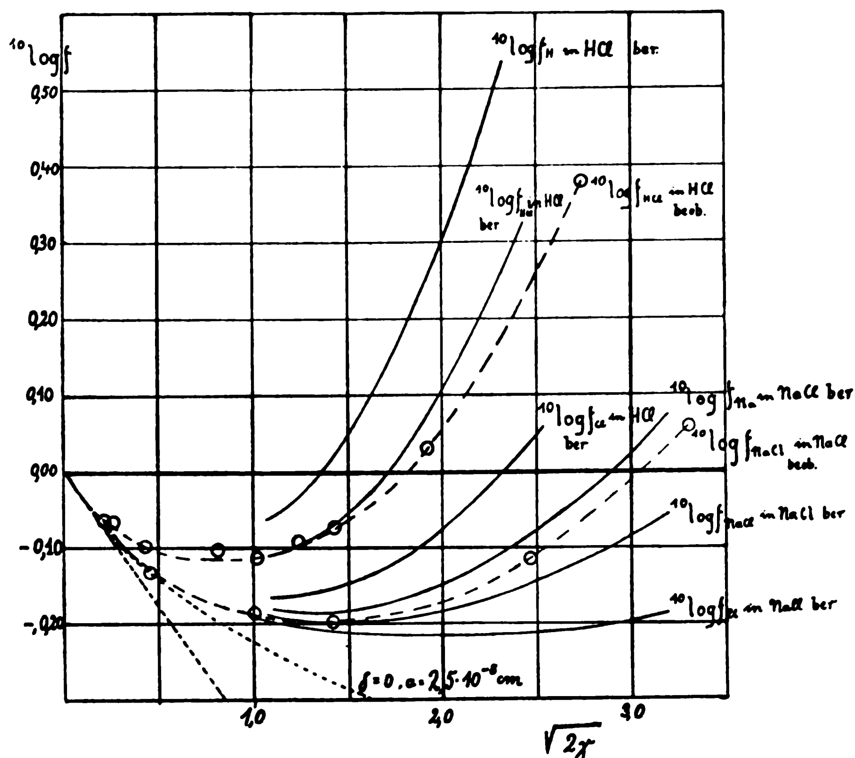
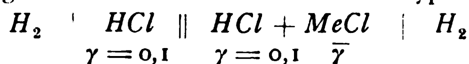


Fig. 14.

Harned[1]) hat auch versucht, die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen im Gemisch in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Natur des zugesetzten Salzes zu ermitteln unter Heranziehung von Messungen an Konzentrationszellen des Typus:



$$H_2 \mid HCl \parallel HCl + MeCl \mid H_2$$
$$\gamma = 0{,}1 \qquad \gamma = 0{,}1 \qquad \overline{\gamma}$$

Indessen scheinen uns seine Resultate nicht sicher genug, um daran bindende Schlüsse knüpfen zu können, eben weil das Diffusionspotential unbekannt ist[2]).

Wir wollen deshalb die Einzelaktivitätskoeffizienten, welche wie man Harneds Angaben entnimmt im allgemeinen qualitativ sich so verhalten wie es nach unserer Theorie zu erwarten ist, nicht im einzelnen im Vergleich mit der etwas unsicheren Erfahrung diskutieren, sondern nur gerade den Punkt herausgreifen, der nach einer Behauptung von Harned als im Widerspruch mit der Theorie stehend erscheinen könnte. Harned glaubt nämlich den Satz aufstellen zu können, daß bei gleicher ionaler Konzentration in dem Gemisch $HCl\,(\gamma = 0{,}1) +$

1) Harned, l. c. S. 135.

2) Harned setzt das Diffusionspotential bei Zwischenschaltung gesättigter KCl-Lösung gleich Null und berechnet das Potential der obigen Zelle (wobei das Diffusionspotential eliminiert sein soll) aus der Differenz der Potentiale der Zellen $H_2 \mid HCl \mid KCl$ gesättigt $\mid HgClHg$ und $H_2 \mid HCl + MeCl \mid KCl$ gesättigt $\mid HgClHg$.

Tabelle XV.

Gemisch $HCl(\gamma = 0{,}1) + NaCl(\bar{\gamma})$; $\Gamma = 2(0{,}1 + \bar{\gamma})$

$\delta_H = 17$, $\delta_{Na} = 6$, $\delta_{Cl} = 3$; $a_i = a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm

$\bar{\gamma}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	$^{10}\log f_H$	$^{10}\log f_{Cl}$	$^{10}\log f_{HCl}$	$^{10}\log \varphi_{HCl}$ beob.†
0,5	1,2	1,096	— 0,097	— 0,187	— 0,142	— 0,1254
1,0	2,2	1,483	— 0,051	— 0,207	— 0,129	— 0,0992
2,0	4,2	2,048	+ 0,099	— 0,200	— 0,051	— 0,0116
3,0	6,2	2,490	+ 0,295	— 0,165	+ 0,065	+ 0,1013

†) Vergleiche Tabelle XII.

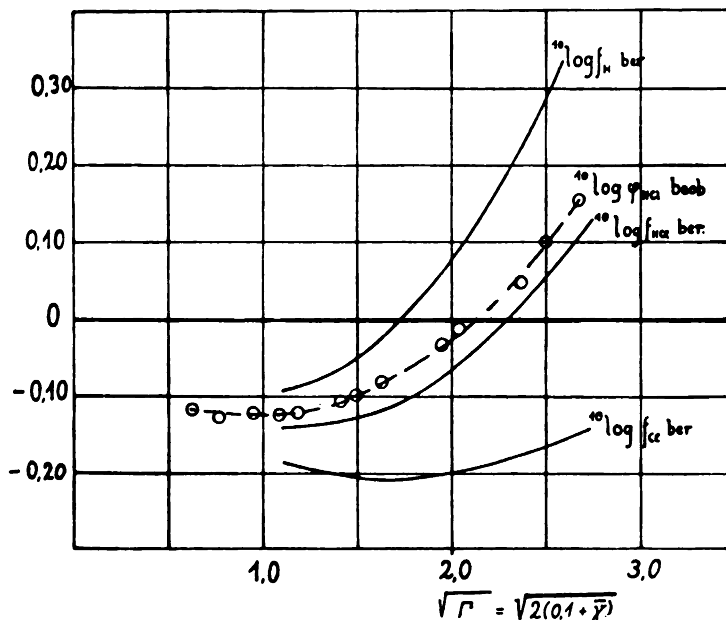


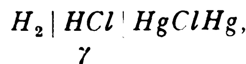
Fig. 15.

$MeCl(\bar{\gamma})$ der Aktivitätskoeffizient des Cl-Ions sehr angenähert derselbe sei, gleichgültig ob das Me-Ion K, Na oder Li ist; für die übrigen Ionen hingegen soll der entsprechende Satz nicht gelten. Sieht man diese Behauptung als richtig an, so wird man mit Harned annehmen müssen, daß dieser Satz auch für die Aktivitätskoeffizienten des Cl-Ions in den reinen Salzlösungen gilt. Beides ist mit unserer Theorie unvereinbar. Hiernach ist vielmehr sowohl in den reinen Lösungen wie im Gemisch $^{10}\log f_{Cl}$ abhängig von den δ-Werten der sonst noch anwesenden Ionen, wie das z. B. beim reinen Salz in dem Faktor

$$\left[\frac{3}{2}\delta_{Cl} + \frac{1}{2}\delta_{Me}\right]$$

des ersten Summanden von $(^{10}\log f_{Cl})^*$ zum Ausdruck kommt[1]). Hingegen läßt sich nach unserer Theorie wie bereits erwähnt der Satz aussprechen, daß im Gemisch in der Grenze für verschwindende Säurekonzentration die Aktivitätskoeffizienten der Ionen des zugefügten Salzes dieselben wie im reinen Salze sind, während der Aktivitätskoeffizient des H-Ions vom zugefügten Salze abhängt. Wir halten die Harnedsche Aussage über $^{10}\log f_{Cl}$ aus den oben erwähnten Gründen für nicht so sicher, um daraus einen Widerspruch mit der Theorie ableiten zu können. Im übrigen gilt auch der Satz von Harned nicht genau für die Werte von $^{10}\log \varphi_{Cl}$, die man aus seinen Messungen ableitet. Dies mag aus folgendem ersehen werden.

Ist E_1 das Potential der Zelle



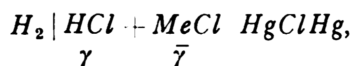
$$H_2 \mid \underset{\gamma}{HCl} \mid HgClHg,$$

so gilt für dieses

$$E_1 = E_0 + 0{,}0591_5 \, ^{10}\log\{\gamma^2 \varphi_H[S] \cdot \varphi_{Cl}[S]\}, \tag{119}$$

1) Allerdings soll er weniger vom Salz abhängen als der Aktivitätskoeffizient des Metallions, denn für letzteren ist der Faktor $[\frac{3}{2}\delta_{Me} + \frac{1}{2}\delta_{Cl}]$ maßgebend.

wobei das in eckige Klammern gesetzte S andeuten soll, daß die Werte von φ_H und φ_{Cl} in reiner Säure gemeint sind. Ist weiter E_2 das Potential der Zelle



$$H_2 \mid \underset{\gamma}{HCl} + \underset{\bar\gamma}{MeCl} \; HgClHg,$$

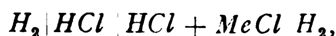
so gilt

$$E_2 = E_0 + 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log \{\gamma(\gamma + \bar\gamma)\varphi_H[G] \cdot \varphi_{Cl}[G]\}, \qquad (120)$$

wobei das in eckige Klammern gesetzte G andeuten soll, daß φ_H und φ_{Cl} im Gemisch gemeint sind. Ist die Konzentration γ der Säure in beiden Zellen dieselbe, so folgt durch Subtraktion:

$$E_2 - E_1 = 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log \left\{\frac{\gamma + \bar\gamma}{\gamma} \frac{\varphi_H[G]\varphi_{Cl}[G]}{\varphi_H[S] \cdot \varphi_{Cl}[S]}\right\}; \quad (121)$$

ist schließlich E_3 das Potential der Konzentrationszelle



$$H_2 \mid HCl \mid HCl + MeCl \; H_2,$$

in welcher links und rechts die HCl-Konzentration dieselbe ist, so gilt für dieses angenähert (bei Elimination des Diffusionspotentials[1]):

$$E_3 \sim 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log \frac{\varphi_H[S]}{\varphi_H[G]}.$$

Durch Addition zu (121) folgt bei gleichem γ:

$$E_2 - E_1 + E_3 \sim 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log \left\{\frac{\varphi_{Cl}[G]}{\varphi_{Cl}[S]} \frac{\gamma + \bar\gamma}{\gamma}\right\}$$

und daraus kann, wenn für gleiche γ die drei Potentiale E_1, E_2, E_3 gemessen sind, $\varphi_{Cl}[G]$ bis auf die additive Konstante $\varphi_{Cl}[S]$ angenähert bestimmt werden[2]). Die Werte der drei Potentiale sind für verschiedene γ bei gleichem γ ($\gamma = 0{,}1$) von Harned gemessen[3]). Wir haben so die Werte von $\varphi_{Cl}[G]$ berechnet unter der Annahme, daß für $\gamma = 0{,}1$

$${}^{10}\log \varphi_{Cl}[S] = -0{,}115$$

gesetzt werden könne[4]); so ergaben sich für die verschiedenen Gemische die in der Tabelle XVI eingetragenen Werte für ${}^{10}\log \varphi[G]$ ($\gamma = 0{,}1$).

1) Vgl. Anm. 2, S. 142.

2) Will man $\varphi_{Cl}[G]$ nicht auf $\varphi_{Cl}[S]$ beziehen, so braucht man das Potential E_1, wie leicht ersichtlich gar nicht; wir haben vorgezogen so wie hier zu verfahren, um den Vergleich mit Harneds Angaben zu erleichtern.

3) Bei Harned sind E_1, E_2, E_3 bezeichnet mit $-E_0$ (1) bzw. $-E$ (1) bzw. $-E$ (4).

4) Dieses ist der Wert für ${}^{10}\log f_{NaCl}$ aus den Allmand-Polackschen Messungen für $\gamma = 0{,}1$. Er wird natürlich nicht exakt richtig sein, uns kommt es hier ja aber nicht auf die Absolutwerte von ${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ an, sondern nur auf die Unterschiede bei Zusatz verschiedener Salze.

Tabelle XVI.

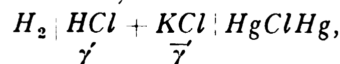
${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ in $HCl\ (\gamma = 0{,}1) + MeCl\ (\bar\gamma)$; $Me = K, Na, Li$.

$\bar\gamma$	$(\Gamma = 2(0{,}1 + \bar\gamma))$	$\sqrt{\Gamma}$	${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ $Me = K$	$Me = Na$	$Me = Li$
0,2	0,6	0,775	−0,179	−0,184	−0,179
0,5	1,2	1,096	−0,210	−0,214	−0,216
1,0	2,2	1,483	−0,220	−0,229	−0,218
2,0	4,2	2,05	−0,212	−0,233	−0,221
2,503	5,206	2,28	—	—	−0,223
3,0	6,2	2,49	−0,197	−0,217	—

Man sieht hieraus, daß die Reihenfolge der Werte von ${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ für die 3 Salze nicht regelmäßig ist, wenn auch auffällt, daß im Gegensatz zu dem, was wir nach unserer Theorie (bei alleiniger Berücksichtigung der δ-Werte und Annahme gleicher a) aus den Werten von φ für die reinen Salze folgern würden, die Werte für KCl durchweg etwas größer sind als für $NaCl$. Wir glauben indessen nicht, daß man bei der Art und Weise, wie das Diffusionspotential eliminiert wurde, auf diesen Resultaten sichere Schlüsse aufbauen kann. Entspricht doch einem Fehler von 1 Millivolt für das Potential eine Änderung von ${}^{10}\log \varphi$ um 0,017. Bei der Diskussion der Einzelaktivitätskoeffizienten wird man natürlich außerdem daran denken müssen, daß nicht nur die δ_i, sondern auch die einzelnen a_i eine Rolle spielen.

b) Messungen bei konstanter Gesamtkonzentration $(\gamma' + \bar\gamma') = 0{,}1$.

Bei den Messungen von Loomis, Essex und Meachem[1]) an der Zelle



$$H_2 \mid \underset{\gamma'}{HCl} + \underset{\bar\gamma'}{KCl} \mid HgClHg,$$

die wir jetzt besprechen wollen, wurde im Gegensatz zu denen von Harned nicht die Säurekonzentration, sondern die Gesamtkonzentration von Säure und Salz konstant gehalten und zwar war:

$$\gamma' + \bar\gamma' = 0{,}1 \text{ oder } \Gamma' = 0{,}2.$$

(Die Konzentrationsangaben dieser Autoren beziehen sich auf Mol pro 1000 g Wasser; für diese kleinen Konzentrationen spielt das keine Rolle und wir werden deshalb im folgenden einfach γ mit γ' identifizieren.) Es wurde also jedesmal die Säurekonzentration um ebensoviel vermindert als die Salzkonzentration erhöht wurde. Nach dem Satze von Lewis sollte dann der Aktivitätskoeffizient jedes Ions, also

1) l. c., S. 135.

auch der aus den Messungen abzuleitende Mittelwert

$$\varphi_{HCl} = \sqrt{\varphi_H \varphi_{Cl}}$$

konstant bleiben. Wie wir sehen werden, ergeben die Messungen jedoch trotz der verhältnismäßig kleinen Konzentrationen deutliche, wenn auch geringe Abweichungen von diesem Satze, und zwar ganz in dem Sinne und von der Größe, wie wir es nach der Theorie erwarten müssen.

Gehen wir von der reinen Säure ($\gamma = 0,1$, $\bar{\gamma} = 0$) aus und ersetzen einen Teil der Säure durch KCl, so wird dadurch die D. K. der Lösung erhöht, weil, wie wir festgestellt haben, das H-Ion durch $\delta_H =$ etwa 17 und das K-Ion durch $\delta_K =$ etwa 3 charakterisiert ist. Würde die D. K. der Lösung durch den Ersatz von Säure durch Salz nicht verändert, dann wären (gleiche Ionenradien vorausgesetzt) die elektrischen Arbeiten, die man zur Überführung eines Ions aus unendlich verdünnter Lösung in die reine Säure und in das Gemisch gleicher ionaler Konzentration braucht, dieselben, da das an der Stelle des Ions von den umgebenden Ionen sowohl als vom Ion selber erzeugte elektrische Potential in beiden Lösungen dasselbe wäre; und das hieße für die Aktivitätskoeffizienten, sie wären in beiden Lösungen dieselben, es wäre also der L e w i s sche Satz gültig. Da aber in Wirklichkeit im Gemisch die D. K. größer ist als in der Säure, so muß man zur Überführung des Ions aus unendlich verdünnter Lösung in das Gemisch weniger Arbeit leisten als zur Überführung in die reine Säure gleicher ionaler Konzentration, und d. h. in dem Gemisch ist der Aktivitätskoeffizient des Ions kleiner als in der reinen Säure, und zwar wird dies um so mehr der Fall sein, je mehr H-Ionen durch K-Ionen ersetzt sind.

Quantitativ sind diese Verhältnisse natürlich durch die allgemeinen Formeln (116) bis (117b) für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in dem Gemisch ausgedrückt. (Wir wollen immer an der Annahme gleicher a festhalten.) Aus den Messungen läßt sich nun direkt der Unterschied zwischen ${}^{10}\log \varphi_{HCl}[G]$ in dem Gemisch und ${}^{10}\log \varphi_{HCl}[S]$ in der reinen Säure bei derselben ionalen Konzentration $\Gamma = 0,2$ ableiten. Wir werden also diesen Unterschied, den wir $\Delta_{\Gamma=0,2}$ nennen wollen:

$$\Delta_{\Gamma=0,2} = {}^{10}\log \varphi_{HCl}[G] - {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S],$$

einmal aus der theoretischen Formel und dann aus den Messungen ableiten und beides miteinander vergleichen.

Zunächst stellt man unschwer auf Grund der allgemeinen Formeln (116) bis (118b) für die Aktivitätskoeffizienten fest, daß bei festgehaltenem Γ wird[1]):

$$\begin{aligned}\Delta_\Gamma = &-\frac{0,0194 \cdot 10^{-8}}{a} \frac{\Gamma}{1 + A\sqrt{\Gamma}} (\delta_H - \delta_K) \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} \\ &+ \frac{0,00225}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} \Gamma^{3/2} (\delta^H - \delta_K) \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} \\ &- \frac{0,000246}{a} \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + A\sqrt{\Gamma}} + \frac{1}{4} \frac{2}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}\right] \\ &\cdot \Gamma^2 \left[(\delta_H - \delta_K)(\delta_H + \delta_{Cl}) 2 \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} - (\delta_H - \delta_K)^2 \left(\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}\right)^2\right],\end{aligned} \tag{122}$$

wobei in unserm Falle $\Gamma = 0,2$ einzusetzen ist. Hieraus kann also, wenn die Konstanten δ_H, δ_K, δ_{Cl}, a bekannt sind, $\Delta_{\Gamma=0,2}$ als Funktion der Salzkonzentration $\bar{\gamma}$ berechnet werden. Man bestätigt an dieser Formel das Resultat der obigen qualitativen Überlegung; da $\delta_H - \delta_K > 0$ ist, so wird $\Delta_\Gamma < 0$, d. h. der Aktivitätskoeffizient, im Gemisch kleiner als in der reinen Säure, und zwar um so mehr kleiner, je größer $\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}$, d. h. je mehr Säure durch Salz ersetzt ist.

Unter der Annahme[2]), daß

$$\delta_H = 17, \quad \delta_K = \delta_{Cl} = 3, \quad a = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

sei, haben wir nach dieser Formel (122) $\Delta_{\Gamma=0,2}$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\gamma}$ oder besser $\bar{\gamma}/0,2$, bei welchen die Zelle gemessen wurde, berechnet. Die so erhaltenen Werte von $\Delta_{\Gamma=0,2}$ sind in der Tabelle XVII in der letzten Spalte eingetragen.

Andererseits kann $\Delta_{\Gamma=0,2}$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\gamma}$ aus den Messungen folgendermaßen berechnet werden. Nach (114) gilt für den Aktivitätskoeffizienten $\varphi_{HCl}[G]$ im Gemisch, wenn $E[G]$ das Potential der Zelle für das Gemisch ist

$$\begin{aligned}&{}^{10}\log \varphi_{HCl}[G] + \frac{E_0}{0,1183} \\ &= \frac{E[G]}{0,1183} - \frac{1}{2} {}^{10}\log \gamma \frac{\Gamma}{2}\end{aligned} \tag{123}$$

da

$$\gamma + \bar{\gamma} = \frac{\Gamma}{2}$$

---

1) Man hat dazu in den allgemeinen Formeln für $({}^{10}\log f_H)^*$ und $({}^{10}\log f_{Cl})^*$ nur einmal $\gamma = \frac{1}{2}\Gamma - \bar{\gamma}$ und das andere Mal $\gamma = \frac{\Gamma}{2}$ (und also $\bar{\gamma} = 0$) einzusetzen, die so erhaltenen Ausdrücke zu subtrahieren und den Mittelwert zu bilden. Da wir gleiche Radien angenommen haben, so verschwindet natürlich die Differenz der ersten Anteile $({}^{10}\log f_i)^0$ in Säure und Gemisch für jedes Ion, weil ja Γ konstant gehalten wird. Wir identifizieren ferner f_i mit φ_i und φ_i'.

2) Vgl. S. 141.

ist. Weiter gilt für den Aktivitätskoeffizienten $\varphi_{HCl}[S]$ in der reinen Säure, wenn $E[S]$ das Potential der Zelle für die reine Säure ist:

$$ {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S] + \frac{E_0}{0,1183} = \frac{E[S]}{0,1183} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \qquad (124)$$

da dann

$$\gamma = \frac{\Gamma}{2}, \quad \bar{\gamma} = 0$$

ist. Durch Subtraktion folgt:

$$\begin{aligned} \varDelta_\Gamma &= {}^{10}\log \varphi_{HCl}[G] - {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S] \\ &= \frac{E[G] - E[S]}{0,1183} + \frac{1}{2}\left({}^{10}\log\frac{\Gamma}{2} - {}^{10}\log \gamma\right) \end{aligned} \qquad (125)$$

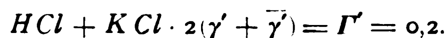
Setzt man hierin $\frac{\Gamma}{2} = 0,1$, so kann also $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ aus der Differenz der für das Gemisch und für die reine Säure gemessenen Potentiale als Funktion von γ oder besser von $\bar{\gamma}/0,2$ berechnet werden. So wurde verfahren. Dazu ist noch folgendes zu bemerken. Der Wert für $E[S]$ ($\gamma = 0,1$) entstammt einer anderen Messungsreihe Loomis und Meachem[1]) als die Werte für $E[G]$, d. h. er ist nicht an derselben Zelle gemessen; infolgedessen werden sich die Werte von E_0 in (123) und (124) ein wenig unterscheiden, d. h. $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ wird um einen kleinen für alle Werte von $\bar{\gamma}/0,2$ konstanten Betrag falsch ausfallen können. Der Gang von $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ mit $\bar{\gamma}/0,2$ wird aber dadurch nicht verändert.

Die folgende Tabelle XVII gibt die Resultate. Die erste Spalte enthält die Säurekonzentration γ', die zweite die Salzkonzentration $\bar{\gamma}'$ (beides in Mol pro 1000 g Wasser), die dritte Spalte das Verhältnis $\bar{\gamma}'/0,2$ der Salzkonzentration $\bar{\gamma}'$ zur ionalen Konzentration $\Gamma = 0,2$, die vierte Spalte die gemessenen Potentiale, die fünfte Spalte die in der angegebenen Weise aus den Messungen für $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ erhaltenen Werte, und die letzte Spalte die nach der theoretischen Formel mit den angegebenen Werten der Konstanten für $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ berechneten Werte.

Die Resultate sind außerdem in der Fig. 16 veranschaulicht. Darin sind als Funktion von $\bar{\gamma}/0,2$ die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte für $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ als Kreise eingetragen und der Verlauf der für $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ theoretisch berechneten Werte als (nahezu geradlinige) Kurve eingezeichnet. Die Beobachtungen streuen zwar stark und scheinen auch durchweg Werte für $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ zu ergeben, welche kleiner sind als die berechneten: letzteres wird seine Erklärung darin finden, daß wie oben erwähnt $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ wie es aus den Messungen abgeleitet wurde um einen kleinen konstanten Betrag falsch sein kann. Man ersieht dies auch daraus, daß wenn man durch die Meßpunkte eine mittlere Kurve legen würde, diese die Ordinatenachse unterhalb des Nullpunktes schneiden würde. Der Verlauf von $\varDelta_{\Gamma=0,2}$ in Abhängigkeit vom Salzzusatz

1) N. E. Loomis und M. R. Meachem, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2310, 1916.

Tabelle XVII.



γ' (Säure)	$\bar{\gamma}'$ (Salz)	$\bar{\gamma}'/0,2$	E	$\varDelta_{\Gamma=0,2}$ beob.	$\varDelta_{\Gamma=0,2}$ ber.
0,10	0,00	0,00	— 0,39880†	0	0
0,09	0,01	0,05	— 0,40180	— 0,0027	— 0,0009
			— 0,40166	— 0,0054	
0,08	0,02	0,10	— 0,40443	+ 0,0006	— 0,0019
			— 0,40479	— 0,0024	
0,07	0,03	0,15	— 0,40813	— 0,0016	— 0,0028
			— 0,40836	— 0,0036	
0,06	0,04	0,20	— 0,41250	— 0,0049	— 0,0034
0,05	0,05	0,25	— 0,41722	— 0,0056	— 0,0043
			— 0,41710	— 0,0044	
			— 0,41741	— 0,0070	
			— 0,41738	— 0,0067	
0,04	0,06	0,30	— 0,42367	— 0,0114	— 0,0051
			— 0,42317	— 0,0072	
			— 0,42324	— 0,0077	
0,03	0,07	0,35	— 0,43124	— 0,0130	— 0,0059
			— 0,43073	— 0,0086	
0,02	0,08	0,40	— 0,44156	— 0,0121	— 0,0068
			— 0,44090	— 0,0066	
0,01	0,09	0,45	— 0,45902	— 0,0093	— 0,0076
			— 0,45937	— 0,0123	

†) Dieser Wert stammt aus einer andern Messungsreihe.

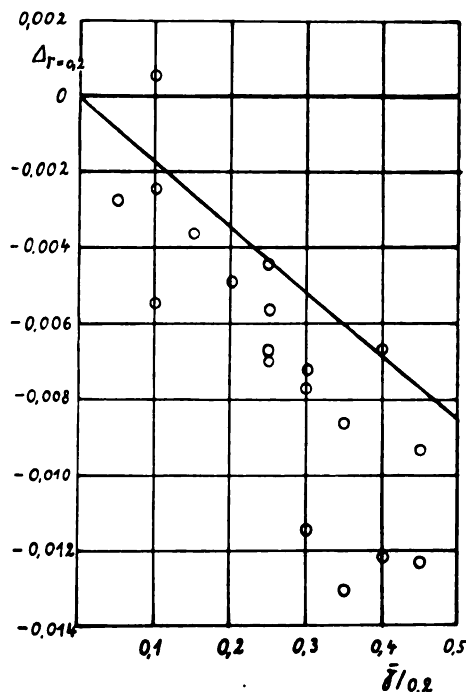


Fig. 16.

entspricht aber nach Vorzeichen und Größe dem theoretisch berechneten, wobei der theoretischen Berechnung diejenigen Werte für die Konstanten δ_H, δ_K, δ_{Cl}, a eingesetzt wurden, wie wir sie aus dem Verhalten der reinen Säure und des reinen Salzes ungefähr bestimmt hatten.

Schlußbemerkungen.

Wir haben hier nur ein-einwertige Salze einfacher Ionen, bzw. die Salzsäure im Vergleich mit dem Experiment untersucht. Die Theorie beschränkt sich nun zwar durchaus nicht auf ein-einwertige Elektrolyte. Wir möchten es uns aber dennoch hier versagen, in eine Diskussion des Materials für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen einzutreten, vor allem deshalb, weil auf dem Gebiete der Potentialmessungen hier ziemlich wenig Material vorliegt, welches sich nicht auf Konzentrationszellen bezieht. Immerhin haben wir festgestellt, daß auch die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure, wie sie z. B. aus Messungen von Randall und Chusman[1]) abgeleitet werden kann, sich durch die Theorie darstellen läßt. Dagegen gilt dies nicht für die Aktivitätskoeffizienten von $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, die von Horsch[2]) gemessen wurden. Diese gehorchen vielmehr schon bei kleinen Konzentrationen nicht dem theoretischen Gesetz, sondern besitzen viel kleinere Aktivitätskoeffizienten als dies nach der Theorie der Fall sein sollte und als man z. B. für K_2SO_4 aus der Gefrierpunktserniedrigung ableitet. Man wird daraus wohl schließen müssen, daß diese Salze nicht vollständig dissoziiert sind, also nicht zu den starken Elektrolyten gezählt werden können.

Die vorliegenden Ausführungen haben gezeigt, daß die Erniedrigung der D. K. des Wassers durch Zusatz von Elektrolyt im Sinne eines Anwachsens der Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit der Konzentration wirken muß. Für diese Erniedrigung, welche für die verschiedenen Ionen individuell ist, wurden verschiedene Gründe angeführt: Einmal ist diese Erniedrigung wegen der gegenüber dem Wasser geringeren Polarisierbarkeit der Ionen, und zweitens ist sie auch wegen der elektrischen Sättigung des Wassers in der Nähe der Ionen zu erwarten. Andererseits sprechen auch die Beobachtungen für diese Erniedrigung. Eine genauere theoretische Berechnung dieser Erniedrigung für die verschiedenen Ionen wurde nicht ausgeführt, sondern aus dem Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen rückwärts auf die Größe dieser Erniedrigung geschlossen unter der Annahme, daß jenes Anwachsen allein auf diesen Effekt zurückzuführen sei. Ein Vergleich der so errechneten Erniedrigungen mit der wirklichen Erniedrigung der D. K. von Lösungen konnte nicht vorgenommen werden, da keine sicheren Meßresultate hierüber vorliegen. Erst wenn dieses der Fall sein wird, wird man endgültig schliessen dürfen, ob die Erniedrigung der D. K. allein imstande ist, jenes besondere Verhalten der konzentrierteren Lösungen zu deuten. Unabhängig davon ist aber gezeigt, daß die Erniedrigung der D. K. durch die Ionen im Sinne des wirklichen Verhaltens wirken muß und bei der Deutung des Verhaltens zu berücksichtigen ist.

Auf das Verhalten komplizierterer Ionen wurde nicht eingegangen. Es läßt sich sehr wohl denken, daß es Ionen gibt, welche größere Dipolmomente als das Wasser besitzen und daher eine Erhöhung der D. K. bedingen, so daß der umgekehrte Effekt eintreten könne wie bei den einfachen Ionen. Ob solche Fälle vorliegen und welches Verhalten dann theoretisch zu erwarten ist, haben wir nicht untersucht, vornehmlich weil wir glauben, daß man bei der theoretischen Untersuchung des individuellen Verhaltens nur schrittweise vorgehen kann und erst für die einfachen Fälle eine feste Basis schaffen muß um zu den komplizierteren vordringen zu können. Zeigen doch schon die vorliegenden Ausführungen, daß das Verhalten in konzentrierteren Lösungen nur durch ziemlich komplizierte Zusammenhänge beschrieben werden kann, selbst wenn man zur Charakterisierung der individuellen Eigenschaften der einzelnen einfachen Ionen die denkbar einfachsten Ansätze macht wie das hier geschehen ist. Es liegen eben diese Komplikationen in der Natur der Sache und nicht in der speziellen Ausführung einer Theorie.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen-Techn. Hochschule, November 1924.

(Eingegangen den 15. Dezember 1924.)

1) M. Randall und D. E. Chusman, Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 393, 1918.
2) W. G. Horsch, Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1787, 1919.

Eine mächtige Quelle kurzer Schallwellen.

Von Mark Holtzmann.

Die gewöhnlich für akustische Untersuchungen im Laboratorium angewandte Galtonsche Pfeife genügt nicht immer den nötigen Anforderungen. Ihre geringe Mächtigkeit bie-

tet zuweilen große Hindernisse für die Ausarbeitung einer allgemeinen Untersuchung; ferner werden in der Galtonschen Pfeife sehr leicht Obertöne erzeugt, wodurch die erhaltenen Resultate in hohem Grade verwickelt werden.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die kontinuierliche Erzeugung longitudinaler Schwingungen einer Glasröhre nach der Kundtschen Methode.

Die Idee einer kontinuierlichen Erregung der Kundtschen Röhren wurde zuerst von R. König[1]) angewandt und später von W. Altberg[2]) vervollkommnet. Beide Methoden haben aber den Nachteil, daß mit der Abnahme der Wellenlänge (in der Luft) auf 4—5 cm die Erregung aufhört.

Nach einem Vorschlag von W. Altberg hat der Verfasser einen Apparat für kontinuierliche Erzeugung kurzwelliger Schallschwingungen nach der Kundtschen Methode ausgearbeitet und konstruiert.

Die wichtigsten Details des Apparates sind schematisch in der Fig. 1 dargestellt.

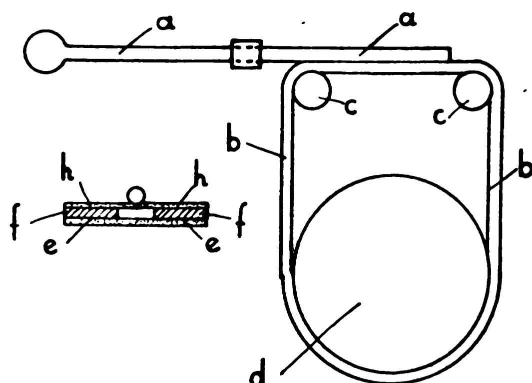


Fig. 1.

Die Röhre *a* ist in der Mitte eingeklemmt und wird an einen unendlichen Reibungsriemen gedrückt, wobei aber der geriebene Teil der Röhre durch keinen unbeweglichen Gegenstand gestützt wird. Der Riemen *b* wird durch lose Rollen *c* gelenkt und durch eine mit einem Motor verbundene Rolle *d* in Bewegung gesetzt, wobei er fortwährend an der ihn berührenden Röhre vorübergleitet und sie in Schwingungen setzt.

Dieser Reibungsriemen besteht aus einem weichen ledernen Gürtel *e*, an welchen Gummistreifen *f* angeklebt sind; die letzteren sind mit einem zweiten ledernen Gürtel *h* überdeckt, dessen obere Seite (die die Röhre berührt) mit dicker Seide (Tschesu-tscha) bedeckt ist.

Die Röhre wird an den Riemen gedrückt und geht in eine Rinne zwischen den Streifen *f* hinein.

Die Seide wird mit Alkohol benetzt.

Die wichtigsten den Apparat betreffenden Daten sind die folgenden:

1. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Reibungsriemens beträgt etwa 50 cm/sec.

2. Die schwingenden Röhren sind gewöhnliche Glasröhren von 0,6—0,7 cm Durchmesser; sie sind mit einer ausgeblasenen Kugel von 2 cm Durchmesser versehen.

Ein sehr wichtiger Umstand ist die Reinheit der reibenden Flächen und reiner Alkohol.

Der beschriebene Schallwellenerzeuger zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

a) Er bietet die Möglichkeit, kurze Schallwellen bis $\lambda = 1$ cm zu erhalten.

b) Seine Mächtigkeit ist sehr bedeutend: Vergleichungsmessungen der Schallstärke mit Hilfe eines Schalldruckapparates von W. Altberg haben gezeigt, daß die betreffende Mächtigkeit diejenige der Galtonschen Pfeife 100 bis 150 mal übertrifft.

c) Bei einer gegebenen Anordnung des Systems und bei gleichmäßiger Benetzung mit Alkohol bleibt die Schallstärke innerhalb 2 Proz. konstant.

d) Die Schallstärke erlaubt eine Regulierung in weiten Grenzen, indem der Druck der Röhre auf den Reibungsriemen, sowie die Geschwindigkeit des letzteren geändert wird.

Die für quantitative Messungen sehr wichtige Frage nach der akustischen Reinheit des erhaltenen Schalles ist zur Zeit noch keiner eingehenderen Untersuchung unterworfen worden.

Darauf aber, daß der Fall sehr monochromatisch ist, scheint folgendes hinzuweisen: erstens die Eindeutigkeit der Bestimmung der Wellenlängen nach den Kundtschen Figuren und zweitens die außerordentliche Deutlichkeit der letzteren bei sehr verschiedenen Schallstärken, während die Galtonsche Pfeife bei einer und derselben Anordnung, aber bei verschiedenen Schallstärken, sehr leicht verschiedene oder gar gemischte Kundtsche Figuren erzeugt.

Dank den erwähnten Eigenschaften kann der beschriebene Apparat bei quantitativen Erforschungen des Schalles große Dienste leisten, was sich auch in einer von W. Altberg und dem Verfasser ausgeführten Arbeit über die Absorption des Schalles in trüben Medien offenbart hat.

Gleichzeitig sind aber auch ungünstige Eigenschaften des Apparates zum Vorschein

1) R. König, Wied. Ann. **12**, 350, 1881.
2) W. Altberg, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 459, 1913 (russisch).

gekommen. Versuche, diese Mängel zu beseitigen, führten zu einer wesentlichen Modifikation des Apparates. Der modifizierte Apparat, dessen Konstruktion bald vollendet sein wird, besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen.

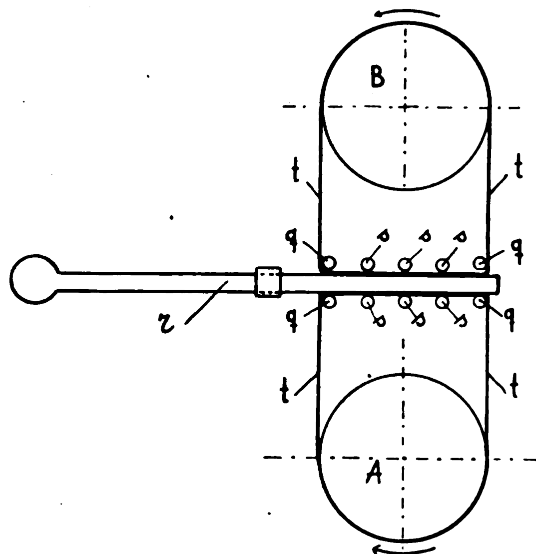


Fig. 2.

Die Rollen *A* und *B* (Fig. 2) werden mit Hilfe eines Motors in Bewegung gesetzt. Die Drehung beider Rollen erfolgt in entgegengesetzten Richtungen und mit gleichen Geschwindigkeiten (der Drehungssinn ist in der Fig. 2 durch Pfeile angedeutet). Die Achsen sind auf einer gemeinsamen Unterlage montiert und stehen senkrecht zur Ebene der Figur. Die losen Rollen *q* drehen sich frei um ihre Achsen, die auf derselben Unterlage, wie *A* und *B* montiert sind. Um die Rollen laufen unendliche Reibungsriemen *t*, welche durch die Rollen *A* und *B* ohne Gleitung getrieben werden.

Der Riemen *t* ist aus Leder von 1 mm Dicke verfertigt und oben mit einer Schicht dichter Seide bedeckt. In den Raum zwischen den geradlinigen Teilen der Reibungsriemen wird die Glasröhre *r* eingeführt, die in der Mitte fest eingeklemmt ist.

Die losen Rollen *s* drücken den reibenden Riemen an die schwingende Röhre, wobei der Druck mit Hilfe von (in der Figur nicht gezeichneten) Federn mit regulierenden Schrauben geändert werden kann.

In diesem modifizierten Apparat, bei dem die Biegung der Röhre ausgeschlossen ist, kann man folgende Vorzüge erwarten:

1. Eine erhöhte Mächtigkeit des Schallerzeugers.
2. Eine erhöhte Konstanz der Schallstärke.
3. Ein breiteres Intervall der erzeugten Wellenlängen.

Zum Schluß möchte ich Herrn W. Altberg meinen innigsten Dank für das vorgeschlagene Thema, sowie für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen.

Petersburg (Leningrad), Mitteilung aus dem Laboratorium für experimentelle Geophysik des Physikalischen Zentralobservatoriums. 12. November 1924.

(Eingegangen 19. November 1924.)

Über die Absorption des Schalles in trüben Medien.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von W. Altberg und M. Holtzmann.

§ 1. Bekanntlich führen theoretische Untersuchungen von Lord Rayleigh, Lamb und Sewell[1]) zum Schluß, daß die Absorption der Schallenergie in einem trüben Medium mit suspendierten Teilchen zylindrischer oder sphärischer Form mit der Abnahme der Wellenlänge bedeutend steigt.

Was das Experiment betrifft, so bestätigen alltägliche Beobachtungen, sowie die Experimente von Tyndall, die Theorie insofern, als lange Wellen (von der Ordnung 1 m) im Rauch und im Nebel keine merkliche Absorption erleiden.

Die Wellen von der Ordnung eines Millimeters werden dagegen, wie es die experimentellen Untersuchungen von N. Neklepajew[2]) gezeigt haben, selbst von der Luft stark absorbiert.

Es schien uns von Interesse, die Absorption des Schalles in trüben Medien für das Zwischengebiet der akustischen Wellen experimentell zu untersuchen. Als trübes Medium konnten wir aber bisher nur den Rauch verwenden. Dieses Medium ist aber von nicht völlig bestimmter Zusammensetzung, und seine einzige Charakteristik ist die gesamte Masse der Rauchteilchen in einer Volumeinheit.

Die vorliegende Arbeit enthält die von uns erhaltenen Werte der Absorption der Schallenergie für ein Intervall der Wellenlängen (in der Luft) von 1,5 bis 6,5 cm und für zwei bestimmte Konzentrationen des Rauches.

1) C. Sewell, Trans. Roy. Soc. London (Ser. A.) **210**, 239, 1911.
2) N. Neklepajew, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 108, 1911 (russisch).

§ 2. Untersuchungsmethode und Apparatur. Die wichtigsten Züge der von uns angewandten Methode sind die folgenden.

1. Um die störenden Einflüsse der Reflexion und der Resonanz zu eliminieren, wurde die Schallstärke innerhalb eines geschlossenen Raumes gemessen, der mit einer Hülle begrenzt war, welche die Schallwellen sehr stark und ohne merkliche Reflexion absorbierte.

2. Wegen der Schwierigkeit, ein genau orientiertes Bündel paralleler akustischer Strahlen größerer Wellenlänge zu erhalten, wurden die Messungen an Wellen angestellt, die sich frei ausbreiteten. Die in Prozenten ausgedrückten Werte der Absorption der Schallenergie für zwei Schichten verschiedener Dicke gestatten eine einfache Berechnung des Absorptionskoeffizienten.

Die Versuchsanordnung ist aus dem in der Fig. 1 dargestellten Schema ersichtlich.

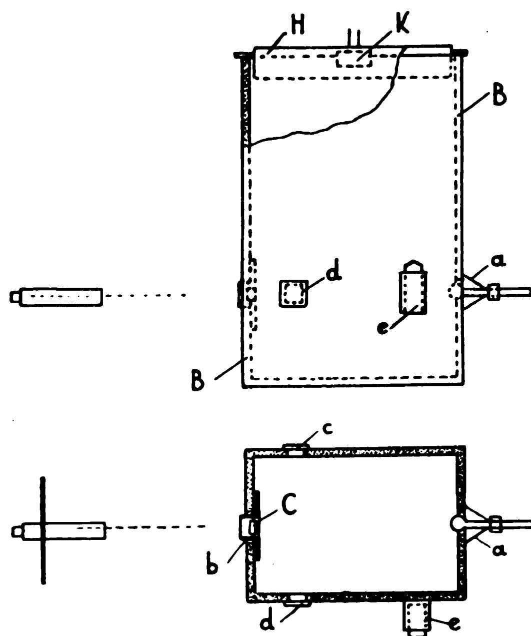


Fig. 1.

Die Kugel A der schwingenden Kundtschen Röhre geht durch die Hülle B hindurch, welche den Raum begrenzt, wo die Absorption gemessen wird. C ist der Kolben des Empfängers, der die Schallstärke nach der Methode des akustischen Druckes mißt.

Zur Bestimmung der Absorption in Prozenten wurden die Angaben des Schalldruckapparates vor und nach der Ausfüllung des Raumes im Innern der Hülle B mit Rauch notiert. Außerdem wurde zur Charakteristik der Konzentration des Rauches ein gewisses Volumen des letzteren ausgeschieden und gewogen.

Im Laufe der Untersuchungen wurden folgende Größen variiert: 1. die Wellenlänge, 2. die Dicke der absorbierenden Schicht und 3. die Konzentration des Rauches.

Wir wollen nun die angewandten Apparate näher betrachten.

1. Als Schallerzeuger diente ein Apparat, der von einem von uns[1]) ausgearbeitet und in einer besonderen Notiz beschrieben wurde.

2. Die Schallstärke wurde mit Hilfe eines Schalldruckapparates gemessen, dessen Empfindlichkeit mehr als 2000 mal größer war, als die des Apparates, welcher von einem von uns im Jahre 1903 beschrieben wurde[2]). Um den Apparat vor Konvektionsströmen, thermischen und anderen äußeren Wirkungen zu schützen, wurde das Torsionssystem innerhalb eines Metallkasten *aa* (Fig. 2) angebracht; durch den Kasten, senkrecht zu ihm, ging eine Röhre *b* mit rechtwinkeligem Querschnitt (innerer Querschnitt 20×7 mm) hindurch. In das offenen Ende der Röhre wurde ein leichter hohler Aluminiumkolben *p* eingeführt (Querschnitt 18×6 qmm, Höhe 2,5 mm), welcher auf dem einen Ende des Wagebalkens einer Torsionswage befestigt war und durch ein entsprechendes Gegengewicht C auf dem anderen

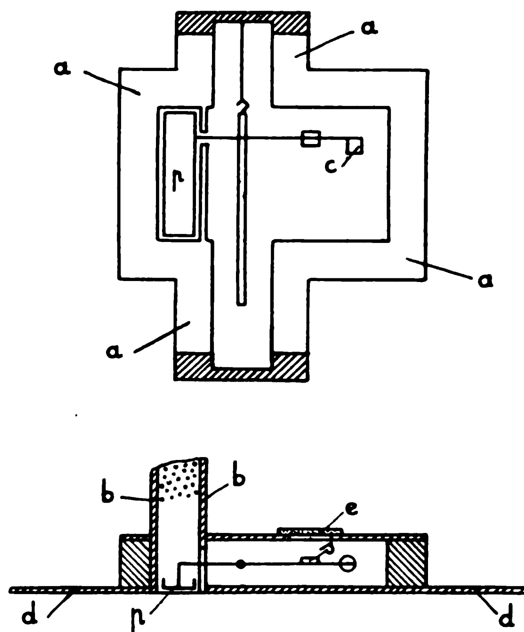


Fig. 2.

1) M. Holtzmann, siehe vorstehenden Aufsatz.

2) W. Altberg, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 35, 459, 1903.

Ende in Gleichgewicht gehalten wurde. Das System wurde an einem Quarzfaden (Durchmesser 18 μ, Länge 9 cm) aufgehängt und konnte Schwingungen ausführen. Die Vorderwand des Kastens war größer, als sein Querschnitt, und hatte die Form einer runden Scheibe (*d* = 15 cm). Sie diente zugleich als reflektierender Schirm und als Schutzring für den Kolben, auf den der Schalldruck wirkte. Um den Kolben vor Konvektionsströmen zu schützen, wurde die Öffnung in der Wand mit 2—3 Schichten Blattaluminium zugedeckt, das die Energie der Schallschwingungen frei hindurchließ. Die Ausschläge wurden nach der gewöhnlichen Methode der Spiegelablesung durch das Fensterchen *e* beobachtet. Daß der Apparat wirklich gut gegen verschiedene störende Einflüsse geschützt war, ersieht man daraus, daß seine Gleichgewichtslage innerhalb einer halben Teilung der Skala erhalten blieb.

3. Die Hülle *B* (Fig. 1) enthält das trübe Medium und isoliert den Raum, wo die Messungen stattfinden, von den äußeren störenden Einflüssen der Reflexion und der Resonanz. Sie stellt einen rechteckigen Drahtkäfig dar, von der Höhe 100 cm, der Breite 40 cm und der Länge *d* cm (die Dicke der absorbierenden Schicht); der Käfig ist mit einer 3,5 cm dicken Schicht Baumwolle bedeckt. Die Länge *d* betrug (für zwei verschiedene Hüllen) 56 und 29 cm. Die Öffnung in der Vorderwand der Hülle, durch welche die Kugel der schwingenden Röhre eingeführt wird, wurde mit einer konischen Röhre *a* aus Zigarettenpapier zugedeckt; die Papierröhre wurde an die Wand der Hülle und an die schwingende Röhre in der Nähe der Klemme angeklebt. Der Schalldruckapparat befindet sich innerhalb der Hülle, in der Nähe der hinteren Wand; vom Apparate aus geht eine trichterförmige Röhre *b* durch die Hülle hindurch; durch diese Röhre wird die Spiegelablesung gemacht.

In die Seitenwände der Hülle sind Fensterchen *c* und *d* eingesetzt, durch welche man die Abnahme der Helligkeit der Lichtquelle während der Erfüllung des Raumes mit Rauch beobachten kann.

Um ein bestimmtes Volumen Rauch im entsprechenden Moment ausscheiden zu können, ist in der Hülle eine Öffnung (20 × 5 cm) ausgeschnitten, an welche der Kasten *e* (20 × 6 × 16 cm) angrenzt; die Öffnung kann mit einem Riegel zugedeckt werden.

In den Kasten *e* wurde durch eine Seitenspalte eine Aluminiumplatte eingeführt und horizontal in der Nähe des Bodens befestigt. Auf dieser Platte sammelte sich allmählich (in etwa 1,5 Std.) der Rauchniederschlag aus der oberhalb der Platte befindlichen Rauchsäule. Das Volumen dieser Rauchsäule und die Zunahme des Gewichtes der Platte bestimmten die im folgenden auftretende Größe δ, die Konzentration des Rauches.

4. Die Einrichtung für die Herstellung des Rauches und für das Anfüllen der Hülle besteht aus einer Röhre, die mit brennendem Tabak erfüllt wird; durch diese Röhre strömt die Luft aus einem Ballon mit komprimierter Luft. Zuerst geht der Rauch durch den Refrigerator (eine dickwandige Bleiröhre von 5 m Länge) hindurch; dann kommt er durch die Seitenöffnungen der Röhre *K* (Fig. 1) in die Kammer *H*, um durch den Boden der letzteren, der eine doppelte Schicht eines dichten Metallnetzes darstellt, in den untersuchten Raum innerhalb der Hülle *B* (Fig. 1) zu gelangen. Der Querschnitt der Kammer *H* ist gleich demjenigen der Hülle *B*; die Höhe der Kammer beträgt 10 cm. Die Kammer *H* dient zur Ermittelung einer gleichmäßigen Zerstreuung des Rauches im untersuchten Raume.

Die Bleiröhre und das Metallnetz kühlten den Rauch so stark ab, daß die Temperatur innerhalb der Hülle *B* während der Messungen bis auf Bruchteile eines Grades konstant blieb.

§ 3. Die Messungen. Die bedeutende Mächtigkeit der Schallquelle (100- bis 150 mal größer als die der Galtonschen Pfeife) erlaubte es, die Absorption der Energie der sich frei fortpflanzenden Schallwellen von 1,5 bis 6,5 cm Wellenlänge zu untersuchen. Im Falle einer größeren Dicke der absorbierenden Schicht (56 cm) ergab der Schalldruckapparat Ausschläge von 10 bis 70 Teilungen der Skala, wobei der Abstand der Röhre vom Spiegel 400 Teilungen der Skala betrug. Beim Übergang zu einer geringeren Dicke (29 cm) war es notwendig, die Schallstärke zu verringern; zu diesem Zwecke wurde vor der schwingenden Kugel eine 2 cm dicke Schicht Baumwolle angebracht, welche die Energie der Wellen etwa 3,5 mal verringerte.

Die Messung geschah in folgender Reihenfolge: 1. es wurden die Ausschläge des Schalldruckapparates in gewöhnlicher Luft abgelesen, 2. der Raum wurde mit Rauch gefüllt, bis man die Umrisse einer Lichtquelle (elektrische Glühlampe) nicht mehr sehen konnte; 3. als nach einiger Zeit (etwa 1, $1^1/_2$ Minuten) die Lichtquelle von neuem sichtbar geworden war, wurde der Ausschlag des Schalldruckapparates von neuem bestimmt und ein bestimmtes Volumen Rauch abgesondert und gewogen; 4. der Rauch wurde her-

ausgelassen und die Angabe des Schalldruckapparates von neuem abgelesen.

Dabei konnte man sich auf eine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit des Schalldruckapparates beschränken (ein Faden von $18\,\mu$), so daß die Dauer seiner Einstellung nur etwa 15—20 Sekunden betrug. Durch diesen Umstand wurden die Messungen bedeutend erleichtert.

§ 4. Resultate. In der Tabelle I sind als Resultate der Messungen die in Prozenten ausgedrückten Werte a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 der absorbierten Energie für verschiedene Wellenlängen λ der Schallwelle angegeben. Die vier Zahlen a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 beziehen sich auf verschiedene Dicken (nämlich $d_1 = 29$ und $d_2 = 56$ cm) der absorbierenden Rauchschicht und auf verschiedene Konzentrationen des Rauches $\left(\text{nämlich } \delta' = 3{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ und } \delta'' = 7{,}3 \cdot 10^{-6} \frac{gr}{cm^3}\right)$.

Tabelle I.

λ cm =	1,5	2,7	3,5	4,4	6,5
a_1' % =	30	27,5	22,5	19	8
a_2' % =	52	49	42	34	14
a_1'' % =	39	37,5	33,5	29	[18]
a_2'' % =	70	64	58	49	24

Dieselben Resultate sind graphisch in den Fig. 3 und 4 dargestellt.

Längs der Abszissenachse sind die Wellenlängen und längs der Ordinatenachse der Prozentsatz der absorbierten Energie aufgetragen: δ bezeichnet die Konzentration des Rauches, als Mittel aus zahlreichen Messungen, und d die Dicke der absorbierenden Schicht.

Die Punkte auf den Kurven stellen mittlere Resultate zahlreicher Messungen dar.

Aus den in der Tabelle I angeführten Daten lassen sich die Absorptionskoeffizienten c' und c'' für verschiedene Wellenlängen λ und für verschiedene Konzentrationen δ' und δ'' berechnen.

Die Berechnung geschieht wie folgt.

Der Ausschlag des Schalldruckapparates in reiner Luft, im Abstande d_1 von der Schallquelle sei gleich α; dann wird der Ausschlag im Abstande d_2 gleich $\alpha \dfrac{d_1^2}{d_2^2}$ sein.

Wir führen nun statt der in der Tabelle I auftretenden Größen a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 entsprechende Größen b'_1, b''_1, b'_2 und b''_2 ein, welche den Prozentsatz der frei hindurchgegangenen Schallenergie ausdrücken. Bezeichnen ferner J_1 und J_2 die Ausschläge des Schalldruckapparates im Rauch von der Konzentration δ und in Abständen d_1 und d_2 von der Quelle, so wird

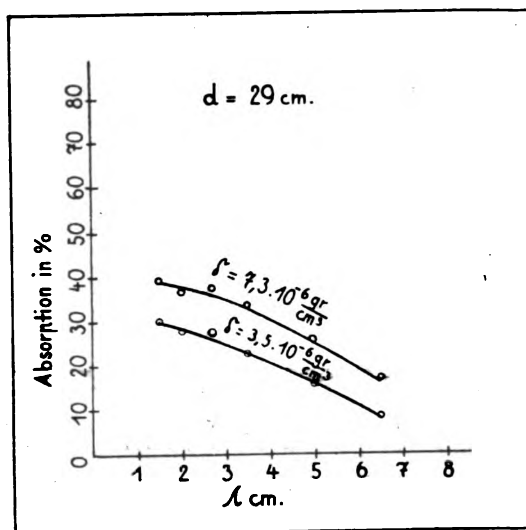


Fig. 3.

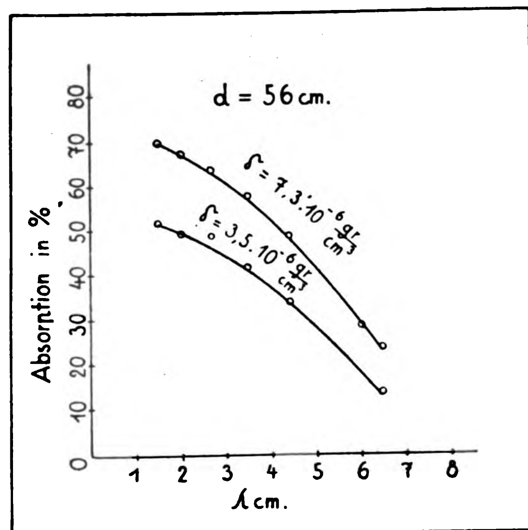


Fig. 4.

$$J_1 = \frac{\alpha \cdot b_1}{100}; \quad (1) \qquad J_2 = \alpha \frac{d_1^2}{d_2^2} \cdot \frac{b_2}{100}. \quad (2)$$

Im Falle einer ebenen Welle würden dagegen die Schallstärken in Abständen d_1 und d_2 gleich $J_1 k d_1^2$ und $J_2 k d_2^2$ sein (k eine Konstante). Für eine ebene Welle können wir aber die bekannte Formel

$$J_2 k d_2^2 = J_1 k d_1^2 e^{-c(d_2 - d_1)} \quad (3)$$

anwenden. Indem wir in (3) die Ausdrücke für J_1 und J_2 aus (1) und (2) einsetzen, erhalten wir

$$b_2 = b_1 e^{-c(d_2 - d_1)} \quad (4)$$

In der Tabelle II sind die auf diese Weise

berechneten Absorptionskoeffizienten c' und c'' für die betrachteten Wellenlängen λ wiedergegeben.

Tabelle II.

λ cm =	1,5	2,7	3,5	4,4	6,5
c' =	0,014	0,013	0,0107	0,0076	0,0025
c'' =	0,0263	0,0204	0,017	0,0122	[0,0023]

Dieselben Resultate sind graphisch in der Fig. 5 dargestellt.

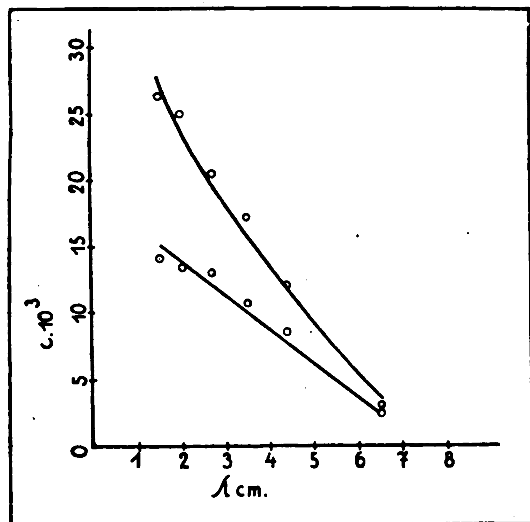


Fig. 5.

Die Unebenheiten im Verlauf der Kurven der Fig. 5 weisen auf Folgendes hin:

1. Auf die Notwendigkeit, das Intervall der untersuchten Wellenlängen zu erweitern und zu ergänzen. In der Werkstätte des Observatoriums wird gegenwärtig eine vervollkommnete Schallquelle konstruiert, deren Vollendung die entsprechenden Experimente ermöglichen wird.

2. Auf die Notwendigkeit, die Dicken der Rauchschicht in einem breiteren Intervall zu variieren. In unseren weiteren Untersuchungen der Absorption des Schalles in trüben Medien von einer bestimmten Zusammensetzung beabsichtigen wir, dies auszuführen.

Wie man aus den Tabellen und aus den Absorptionskurven ersehen kann, werden durch unsere Resultate die Erwartungen der Theorie im allgemeinen bestätigt, in dem Sinne, daß ein trübes Medium, wenn es nur eine genügende Konzentration besitzt, selbst in dünnen Schichten die Energie der akustischen Wellen merklich absorbiert, und zwar desto stärker, je kleiner die Wellenlänge ist.

Obwohl die in dieser Arbeit benutzte Methode wohl als zuverlässig bezeichnet werden kann, reichen die hier erhaltenen Resultate noch nicht aus, um die Frage nach der Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Absorptionskurve zu entscheiden. Dazu müssen vielmehr Messungen in einem trüben Medium von völlig bestimmter Zusammensetzung ausgeführt werden, wobei die Form, Größe und Dichte der suspendierten Teilchen, sowie deren Konzentration mit genügender Genauigkeit bekannt sein müssen.

Petersburg (Leningrad), Mitteilung aus dem Laboratorium für experimentelle Geophysik des Physikalischen Zentralobservatoriums.

(Eingegangen 19. November 1924.)

Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten.

Zu der Abhandlung von Teófilo Isnardi[1]) (übersetzt und mitgeteilt von R. Gans).

Von F. A. Schulze.

In der genannten Abhandlung wird darauf aufmerksam gemacht, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme $k = \frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten vielfach wesentlich größer als 1 ist. Für Äther und Alkohol werden die aus der Schallgeschwindigkeit berechneten Werte von k mit den aus einer bekannten Formel der Thermodynamik sich ergebenden verglichen und befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß ich[2]) bereits vor längerer Zeit die analogen Rechnungen angestellt und ausführlich das gesamte vorliegende Zahlenmaterial zur Berechnung der Werte von k aus der Schallgeschwindigkeit und aus der Thermodynamik benutzt habe. Der Vergleich beider Methoden an einer großen Zahl von Flüssigkeiten ergab meist eine gute Übereinstimmung. Der Wert von k ist fast durchweg erheblich größer als 1. Den größten Wert hat unter den der Berechnung zugängigen Flüssigkeiten Äthylbromid mit $k = 1{,}87$.

Aus dem gewonnenen Zahlenmaterial ergab sich ferner die Gesetzmäßigkeit, daß die Größe

1) Teófilo Isnardi, Phys. Zeitschr. **25**, 439, 1924.

2) F. A. Schulze, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg a. L. 1913, S. 53—66. (Sitzung vom 7. Mai 1913); Zeitschr. f. phys. Chemie **88**, 490 bis 505, 1914; Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 105—110.

Tabelle I.

Nicht assoziierende Flüssigkeiten.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Azeton	58	20°	0,162	1,44	9,4	510	0,57
Äthylchlorid	64	0	0,195	1,83	12,5	456	0,58
Äthylacetat	72	20	0,129	1,37	9,3	523	0,56
Methylacetat	74	14	0,136	—	10,1	507	0,57
,,	74	100	0,146	—	10,8	507	0,73
Äthyläther	74	15	0,144	1,37	10,6	467	0,61
Benzol	78	6	0,127	1,44	9,9	562	0,50
,,	78	50	0,140	1,45	10,9	562	0,57
,,	78	79	0,143	1,43	11,1	562	0,63
Propylformiat	88	20	0,137	—	9,0	534	0,53
Äthylnitrat	91	0	0,106	—	9,6	—	—
Toluol	92	0	0,113	1,45	10,4	594	0,46
,,	92	66	0,115	1,31	10,6	594	0,57
,,	92	100	0,116	1,27	10,7	594	0,63
Fluorbenzol	92	14	0,103	—	9,9	560	0,51
,,	92	35	0,101	—	9,7	560	0,55
,,	92	100	0,112	—	10,8		0,67
Anilin	93	10	0,115	1,30	10,7	699	0,43
Äthylenchlorid	98	10	0,105	1,50	10,3	561	0,51
,,	98	75	0,100	1,45	9,8	561	0,62
Methylbutyrat	102	10	0,106	—	10,8	554	0,51
,,	102	62	0,124	—	12,4	554	0,61
Xylol	106	0	0,105	1,35	9,8	619	0,44
,,	106	100	0,108	—	11,4	619	0,60
Äthylbenzol	106	20	0,111	—	9,0	619	0,47
o-Toluidin	107	20	0,121	1,52	10,3	—	—
Äthylbromid	109	10	0,100	1,87	10,9	499	0,56
Chlorbenzol	112,5	13	0,088	1,30	9,9	633	0,45
,,	112,5	35	0,088	1,37	9,9	633	0,49
,,	112,5	100	0,087	1,47	9,9	633	0,59
Chloroform	119	15	0,074	1,36	9,5	533	c,56
Nitrobenzol	123	25	0,089	1,33	10,9	—	—
Cymol	134	0	0,084	—	11,2	652	0,42
,,	134	100	0,096	—	12,9	652	0,57
Thymol	150	28	0,080	1,15	11,9	695	0,43
,,	150	64	0,098	1,17	14,7	695	0,48
Tetrachlorkohlenstoff	154	20	0,065	1,46	10,0	—	—
Äthyljodid	156	10	0,065	1,65	10,1	554	0,51
C_2Cl_4	166	10	0,062	—	10,3	606	0,47
,,	166	58,5	0,079	—	13,1	606	0,55
,,	166	98	0,075	—	12,4	606	0,61

Tabelle II.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Pentan	72	0°	0,102	1,25	7,4	454	0,60
Hexan	86	23	0,122	1,32	10,4	522	0,57
Heptan	100	23	0,109	1,29	10,4	557	0,53
Oktan	114	23	0,096	1,23	10,4	568	0,52
Nonan	128	23	0,092	1,22	11,7	602	0,49
Dekan	142	23	0,092	1,22	13,1	642	0,46
Undekan	156	23	0,091	1,22	14,1	658	0,45
Dodekan	170	23	0,093	1,22	15,8	661	0,45
Tridekan	184	23	0,091	1,22	16,7	687	0,43
Tetradekan	198	23	0,086	1,21	17,0	701	0,41
Pentadekan	212	23	0,083	1,20	17,7	724	0,41
Hexadekan	226	23	0,077	1,18	17,5	763	0,39

$M(c_p - c_v)$ (M = Molekulargewicht), die man etwa als innere Ausdehnungsarbeit bezeichnen könnte, für alle nicht assoziierende Flüssigkeiten denselben um 10—11 liegenden Zahlenwert hat, während sie für die assoziierenden Flüssigkeiten wesentlich kleiner ist; man kann dies direkt als ein Kriterium dafür ansehen, ob eine Flüssigkeit assoziiert oder nicht assoziiert ist. Da die genannten Abhandlungen hierüber an 3 verschiedenen, zudem zum Teil nicht allgemein

Tabelle III.

Assoziierende Flüssigkeiten.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Wasser	18	0°	0,0005	1,0005	0,0090	647	0,42
"	18	20	0,006	1,006	0,108	647	0,44
"	18	60	0,058	1,038	1,04	647	0,51
"	18	100	0,123	1,114	2,21	647	0,58
Methylalkohol	32	0	0,103	1,21	3,29	513	0,53
"	32	60	0,206	1,21	5,18	513	0,65
Äthylalkohol	46	0	0,099	1.22	4,53	516	0,53
"	46	40	0,110	1,21	5,06	516	0,61
"	46	80	0,131	1,20	6,03	516	0,68
Allylalkohol	58	10	0,115	1,24	6,67	545	0,52
Essigsäure	60	25	0,089	1,22	5,3	595	0,50
Propylalkohol	60	0	0,056	1,12	3,37	537	0,51
"	60	50	0,124	1,21	7,40	537	0,60
"	60	100	0.179	1,21	10,7	537	0,69
Isopropylalkohol	60	20	0,084	1,24	8,2	516	0,56
Glykol	62	20	0,072	1,15	4,5	470	0,62
Butylalkohol	74	17	0,067	1,15	4,96	544	0,53
Schwefelkohlenstoff	76	33	0,088	1,60	6,73	553	0,50
"	76	18,5	0,093	1,62	7,06	553	0,53
Amylalkohol	88	0	0,082	1,20	7,23	621	0,44
"	88	60	0,090	1,15	7,90	621	0,54
"	88	100	0,097	1,13	8,50	621	0,61
Glyzerin	92	20	0,056	1,21	5,15	—	—
Valeriansäure	102	20	0,107	1,22	8,7	652	0,45
Monochloressigsäure	94	25	0,078	1,22	7,4	—	—
Dichloressigsäure	129	25	0,064	1,20	8,2	—	—
Trichloressigsäure	164	25	0,053	1,43	8,6	—	—

bequem zugängigen Stellen veröffentlicht sind, sei es gestattet, hier eine tabellarische Zusammenstellung der erhaltenen Werte zu geben. Inzwischen sind, soweit ich feststellen konnte, neue hier verwendbare Bestimmungen von Kompressibilität, Schallgeschwindigkeit und der sonstigen erforderlichen Daten an Flüssigkeiten nicht veröffentlicht. Nur Thymol habe ich hinzugefügt (T_k = kritische Temperatur).

Marburg a. L., Phys. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

Bemerkung zur Bewegung von Molekülen im widerstehenden Mittel.

Von Otto Redlich.

In den Untersuchungen zur Theorie der Brownschen Bewegung leitet Einstein[1]) die grundlegende Beziehung

$$6\pi\eta b \cdot \frac{s^2}{2\tau} = kT \qquad (1)$$

(s^2 = mittleres Verschiebungsquadrat für das Zeitintervall τ; η = innere Reibung; b = Molekelradius) auf Grund des Stokesschen Gesetzes

$$\mathfrak{K} = 6\pi\eta b\mathfrak{v} \qquad (2)$$

($\mathfrak{K}$ = Kraft, $\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit) ab. Da das Stokessche Gesetz ein kontinuierliches Medium voraussetzt, wurde die Anwendbarkeit desselben auf molekulare Vorgänge wiederholt in Zweifel gezogen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß eine Beziehung der Form

$$\mathfrak{K} = \varrho\mathfrak{v} \qquad (3)$$

(ϱ = Reibungskonstante) auch für molekulare Bewegungen gelten muß, sofern man die Betrachtung auf Gleichgewichtszustände beschränkt.

Die Anzahl der Molekeln in der Volumseinheit n ist im Falle des Gleichgewichts durch die Gleichung[1])

$$\operatorname{div}(n\mathfrak{v}) = \frac{s^2}{2\tau}\operatorname{div}\operatorname{grad} n$$

oder, da für $\mathfrak{v} = 0$ auch $\operatorname{grad} n = 0$, durch

$$n\mathfrak{v} = \frac{s^2}{2\tau}\operatorname{grad} n$$

bestimmt. Aus dem Boltzmannschen Theorem

$$n = \bar{n}e^{-\frac{E}{kT}}$$

leitet man wegen $\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} E$ ab

$$\operatorname{grad} n = \frac{1}{kT}n\mathfrak{K}.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549, 1905; (4) **19**, 289, 371, 1906.

1) P. Debye und E. Hückel, Phys. Zeitschr. **24**, 306, 1923; P. Debye, ebenda **24**, 334, 1923.

Für eine im Gleichgewicht befindliche Lösung findet man also

$$\mathfrak{v} = \frac{s^2}{2\tau} \cdot \frac{1}{kT} \mathfrak{K},$$

so daß sich nicht nur die Einsteinsche Gleichung

$$\varrho \cdot \frac{s^2}{2\tau} = kT \quad (4)$$

sondern, als notwendige Folgerung, unabhängig von hydrodynamischen Ableitungen die Beziehung

$$\mathfrak{K} = \varrho \mathfrak{v}, \quad (3)$$

die in den bisherigen Ableitungen stillschweigend oder ausdrücklich als Voraussetzung eingeführt wurde, ergibt.

Von dieser Gleichung wird in einem folgenden Aufsatz, in dem die Anwendbarkeit auf Elektrolytlösungen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes gezeigt wird, weitgehend Gebrauch gemacht.

Der Gleichung (3) entsprechend hat man durch Anwendung des Stokesschen Gesetzes wohl die relative Größe der Molekeln, den Absolutwert jedoch nur größenordnungsweise gefunden. Die Gleichung steht auch mit den zahlreichen gaskinetischen Korrekturen des Stokesschen Gesetzes in Einklang.

Wien, Techn. Hochsch., Lab. f. phys. Chem.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

BESPRECHUNGEN.

E. Esclangon, Les preuves astronomiques de la Relativité. 27 S. Paris, Gauthier-Villars. 1922.

Eine kritische Studie über die drei bekannten astronomischen Prüfungsmöglichkeiten der allgemeinen Relativitätstheorie. Hinsichtlich der Merkurbewegung bemängelt der Verf., daß Einstein bloß das Einkörperproblem behandelte und daher nur das Restglied der Perihelbewegung berechnete, während nach Ansicht des Verf. auch die Störungen nach der Relativitätsmechanik zu rechnen wären. Dieser Einwand scheint dem Ref. völlig haltlos zu sein, da die Einführung der Relativitätsmechanik in die Störungsrechnung nur Korrekturen höherer Ordnung liefern würde, die weit unter der Fehlergrenze der Beobachtungen liegen. Im übrigen ist diese Frage solange gegenstandslos, als sich die Astronomen über den empirischen Wert des Restgliedes nicht einig sind.

Hinsichtlich der Frage der Lichtablenkung am Sonnenrande wird nur das Material der Beobachtungen von 1919 diskutiert, das ja durch die Beobachtungen von 1922 überholt ist. Bezüglich der Frage der Rotverschiebung werden die Messungen von St. John (1917), Evershed, Perot und Fabry und Buisson besprochen. Auch hier dürfte sich eine Diskussion erst nach Abschluß der umfangreichen Untersuchungen am Mount Wilson als fruchtbar erweisen. Thirring.

Tagesereignisse.

Ernst-Abbe-Gedächtnis-Preis für Mathematik und Physik. Der von der Carl-Zeiß-Stiftung im Jahre 1921 gelegentlich der Mathematiker- und Physiker-Tagung in Jena begründete Ernst-Abbe-Gedächtnis-Preis zur Förderung der mathematischen und physikalischen Wissenschaften und deren Anwendungsgebiete, sowie die damit verbundene Ernst-Abbe-Medaille, die 1924 zum ersten Male, und zwar für das Gebiet der Mathematik zur Vergebung kommen sollten, sind von der Carl-Zeiß-Stiftung dem Professor Felix Klein in Göttingen für seine mathematischen Werke zuerkannt worden. Die Verleihung erfolgte nach dem Vorschlage des zu diesem Zwecke gebildeten, aus den Herren Fricke-Braunschweig, Koebe-Jena, Weyl-Zürich bestehenden mathematischen Fachausschusses. Die Medaille ist eine Schöpfung von Professor Lehnert in Leipzig.

Im Jahre 1926 soll der Preis für das Gebiet der Physik zur Verteilung gelangen.

Berichtigungen.

Im Aufsatz „L. Schiller, Grenzschichtdicke und kritische Zahl", diese Zeitschr. **26**, 64, 1925, sind die Figuren 3 und 6 miteinander zu vertauschen.

Im Register des 25. Jahrgangs ist statt des Namens Badereu, E. zu lesen: Badareu, E.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Egon Elöd zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent an der Universität Würzburg Dr. W. Hieber zum Leiter der anorganischen Abteilung am Chemischen Laboratorium der Universität Jena, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Hamburg Dr. Hans Rademacher in gleicher Eigenschaft an der Universität Breslau.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 3. | 1. Februar 1925. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Absorption von Fluoreszenzlicht in der emittierenden Substanz.

(Auszug aus der Gießener Dissertation.)

Von Th. Duseberg.

§ 1. Anlaß der Untersuchung. Veranlassung den Veränderungen des Fluoreszenzlichtes beim Durchgang durch die fluoreszierende Lösung nachzugehen, gab eine Gesetzmäßigkeit bei der Absorption charakteristischer Strahlen des Röntgenlichtes. Es liegt ja nahe, zu einer Erscheinung, die sich bei der Fluoreszenz des Röntgenlichtes zeigt, eine entsprechende bei der gewöhnlichen Photofluoreszenz zu vermuten.

Bekanntlich werden die Serien des Linienspektrums der charakteristischen Strahlung immer von wohldefinierten Wellenlängenbezirken mit scharfer Kante gegen kleinere Frequenzen erregt. Trägt man den lg der Meßwerte des Absorptionskoeffizienten als Ordinate und den lg der Wellenlänge als Abszisse auf, so zeigt die entstehende Kurve [1]), daß der Absorptionskoeffizient an bestimmten Stellen des Spektrums einen plötzlichen Abfall erfährt, während er im übrigen stetig ansteigt. Die charakteristischen Strahlen liegen ihrer Frequenz nach unterhalb der Absorptionsbandkante. Treffen sie auf eine dem Antikathodenmaterial gleiche Substanz, so werden sie daher von dieser durchgelassen. Und zwar gehen sie besser durch als Strahlen größerer Frequenz, die noch im Absorptionsgebiet liegen; sie gehen auch besser durch als die anderen charakteristischen Strahlen unmittelbar kleinerer Frequenz, für die der Absorptionskoeffizient schon wieder wächst. Entsprechend kann man bei der gewöhnlichen Fluoreszenzerscheinung erwarten, daß Fluoreszenzstrahlen bestimmter Wellenlänge verhältnismäßig besser von der Muttersubstanz durchgelassen werden als Strahlen benachbarter Wellenlängen.

§ 2. Versuchsanordnung. Um diese Vermutung zu prüfen, schlug ich folgenden Weg ein: Eine fluoreszierende Lösung wurde mit weißem Licht einer Liliputbogenlampe erregt. Aus dem entstehenden Fluoreszenzlicht wurden zwei gleich helle Strahlenbündel ausgesondert, von denen das eine durch die gleiche fluoreszierende Lösung, das andere nur durch das Lösungsmittel geschickt wurde. Sodann wurden beide Strahlenbündel auf ihre Intensität verglichen. Zum Vergleich wurde das Spektralphotometer von König-Martens benutzt.

Im einzelnen gestaltete sich die Versuchsanordnung folgendermaßen: Ein paralleles Strahlenbündel der Lampe fällt auf die Oberfläche der fluoreszierenden Lösung, die sich in einem rechteckigen Glastrog befindet (Fig. 1). Ein Schirm läßt nur einem schmalen Lichtbündel längs der vorderen Glaswand Durchgang. Der obere Rand des Troges ist mit schwarzem Papier überklebt, so daß kein Licht die Glaswände von oben durchleuchten kann. Von dem entstehenden Fluoreszenzlicht wird dasjenige in den Spalt des Photometerkopfes

1) Vgl. Glocker, Absorptionsgesetze für Röntgenstrahlen. Physik. Zeitschr. 19, 66, 1918.

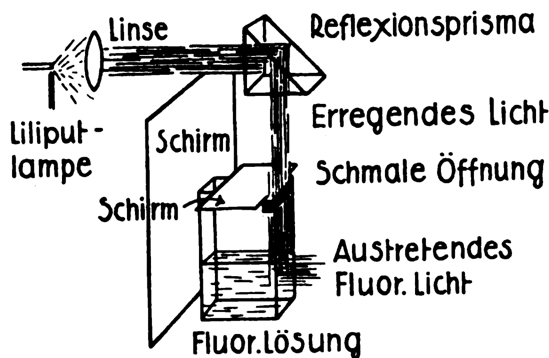


Fig.1 Lichtführung

eingelassen, das senkrecht zur Einfallsrichtung des erregenden Lichtes durch die Vorderwand des Glastroges austritt. Bei dieser Lichtführung legt das erregende und das ausgestrahlte Licht einen möglichst kleinen Weg innerhalb der Flüssigkeit zurück (Fig. 2 Lichtführung



Fig. 2 Lichtführung beim Kurzdurchgang.

beim Kurzdurchgang), und das austretende Licht besteht nur aus reinem Fluoreszenzlicht.

Daneben wird noch eine etwas abgeänderte Lichtführung angewandt. Das einfallende Lichtbündel mäßiger Breite hat von der Vorderwand des Glasgefäßes noch einen gewissen Abstand, so daß das erzeugte Fluoreszenzlicht

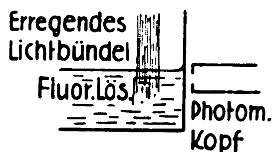


Fig. 3 Lichtführung beim Langdurchgang

sogleich die Lösung in einer gewissen Schichtdicke durchqueren muß (Fig. 3 Lichtführung beim Langdurchgang). In beiden Fällen der Lichtführung liegt der obere Spaltrand des Photometerkopfes etwas tiefer als der Flüssigkeitsspiegel, um dem Öffnungswinkel des Spaltes nur fluoreszierendes Licht zuzuführen.

Von den beiden aus dem Photometerkopf austretenden Strahlenbündeln geht das eine durch die Fluoreszenzlösung, das andere durchläuft als Vergleichslicht das Lösungsmittel, um sich ebenfalls dessen Absorption auszusetzen. Beide Flüssigkeiten befinden sich in einem Doppelabsorptionstrog unmittelbar vor dem Photometer-Doppelspalt.

§ 3. Beziehung zwischen den abgelesenen Winkeln und dem Extinktionskoeffizienten. Durch Drehung des Nikols am Beobachtungsrohr des Apparates um den Winkel α_1 werden die beiden Strahlenbündel ausgeglichen. Nach Umstellen des Troges, so daß das ehemalige Vergleichslichtbündel durch die Fluoreszenzlösung geht, sei der Nikol um den Winkel α_2 gedreht. Den Zusammenhang zwischen den abgelesenen Drehwinkeln α_1 und α_2 einerseits und dem Extinktionskoeffizienten ε_F der Fluoreszenzlösung und dem Extinktionskoeffizienten ε_M des Lösungsmittels andererseits vermittelt folgende Beziehung[1])

$$\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2 = h(\varepsilon_F - \varepsilon_M),$$

in der h die Schichtdicke der beiden Flüssigkeiten im Absorptionstrog bedeutet.

Wegen Verwendung farbloser Lösungsmittel und Beobachtungen im sichtbaren Gebiet kann $\varepsilon_M = 0$ angenommen werden. Da es nur auf Verhältniswerte ankommt, kann $h = 1$ gewählt werden; denn auch für verdünnte Fluoreszenzlösungen gilt das Beersche Gesetz[2]). Es bleibt dann

$$\varepsilon = \lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2$$

als Beziehung, die zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten aus den gemessenen Winkeln dienen soll.

Die Messungen und ihre Deutung.

§ 4. a) Rhodamin. Eine alkoholische Rhodaminlösung günstigster Konzentration wurde in der in § 2 beschriebenen Weise beleuchtet. Das Licht der Lampe fiel in 3 mm Breite auf die Flüssigkeitsoberfläche; das entstehende Fluoreszenzlicht trat unmittelbar in den Photometerkopf (wie in Fig. 2). Vor den Eintrittsspalt des Photometers wurde das Doppelabsorptionsgefäß mit der Rhodaminlösung und dem Alkohol gebracht. Das Beobachtungsrohr wurde zunächst so gerichtet, daß die Farbe kürzester Wellenlänge noch sichtbar war.

1) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Ann. d. Phys. 12, 996, 1903.

2) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminiscence (Washington 1912), S. 38. Ebenda wird die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes der Lichtschwächung für verdünnte Fluoreszenzlösungen dargetan, das bei der Ableitung obiger Beziehung benutzt wird.

Die Trommel der Mikrometerschraube zeigte dann auf 2,8, was gemäß einer Eichkurve einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}528\,\mu$ entspricht [1]).

Bei dreimaliger Einstellung auf gleiche Felderhelligkeit ergab sich im Mittel ein Drehwinkel von 79,8°. Um einem etwaigen Apparatfehler bei der Festlegung der Nullpunktsmarke zu entgehen, wurden zugleich auch Winkelablesungen im II. Quadranten vorgenommen; im Mittel bekam man 96,5°. Aus den beiden Winkelwerten ergibt sich infolge der Nullpunktskorrektion

$$\alpha_1 = (180 + 79{,}8 - 96{,}5) : 2 = 81{,}65^0 = 81^0\,39'.$$

In gleicher Weise wurde bei den Trommelstellungen 2,9 bis 3,4 — also für Licht verschiedener Wellenlängen — die Winkel α_1 bestimmt.

Der Doppeltrog wurde umgestellt. Darauf wurden in ganz entsprechender Weise wie α_1 die Winkel α_2 bestimmt, und zwar ebenso für die Trommelstellung von 2.8 bis 3,4. Aus α_1 und α_2 berechnet sich der Extinktionskoeffizient gemäß der aufgestellten Beziehung.

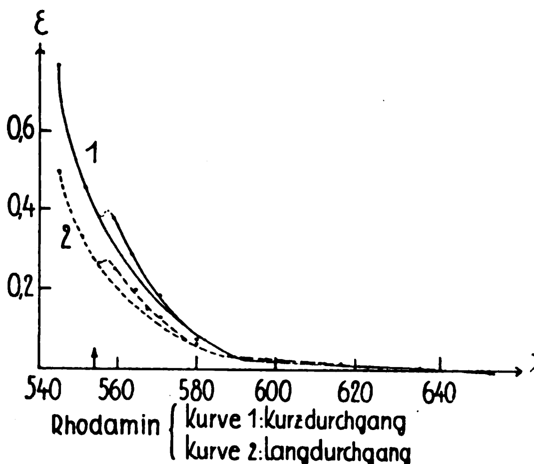
Tabelle I.

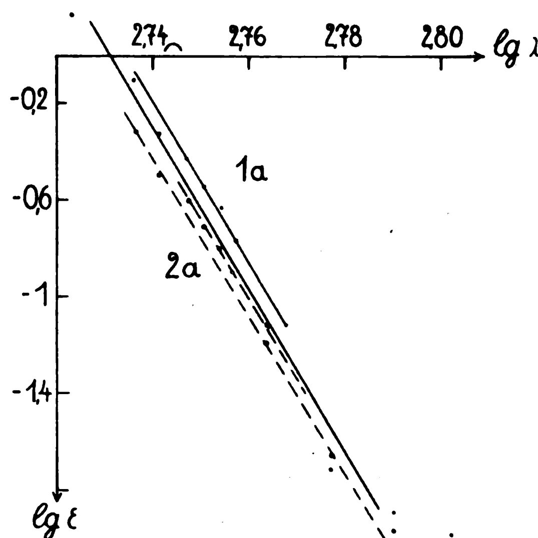
Trommelstellung	Wellenlängen λ in $\mu\mu$	Extinktionskoeffizient ε
2,8	528	1,473
2,9	545	0,756
2,95	551	0,468
2,975	559	0,379
3	563	0,276
3,025	567	0,232
3,05	571	0,169
3,1	580	0,078
3,2	598	0,019
3,3	616	0,013
3,4	634	0,01

Nebentabelle I.

Tr.-St.	α_1	α_2	ε
2,950	64° 18′	34° 45′	0,476
2,955	62° 48′	34° 36′	0,450
2,960	62° 45′	36° 3′	0,426
2,965	61° 48′	36° 9′	0,407
2,970	61° 30′	36° 45′	0,392
2,975	60° 45′	37°	0,375

Die Meßergebnisse gibt Tabelle I mit einer Nebentabelle wieder. Die graphische Darstellung gibt Kurve 1. Sie zeigt einen gleichmäßigen Abfall der ε-Werte bis auf das Intervall etwa von $\lambda = 0{,}551$ bis $0{,}571\,\mu$. Zur Aufklärung dieser Unregelmäßigkeit wurde die Kurve logarithmisch übertragen (Kurve 1 a). Werte, die bei Kurve 1 sich dem Exponentialkurvenverlauf einfügen, liegen bei 1 a auf einer Geraden; während die logarithmischen Werte des Ausnahmeintervalls auf einer besonderen Geraden parallel der ersten liegen. Daraus geht hervor, daß die ε-Werte in dem betrachteten Intervall gesetzmäßig abweichen. Diese Werte sind grösser als der allgemeine Kurvenverlauf erwarten ließe. Beim Übergang zu diesem Intervall muß also ein relatives Minimum oder mindestens ein Wendepunkt liegen.





Aufschluß darüber sollten die in der Nebentabelle I wiedergegebenen Zwischenmessungen bringen; aber auch hier ändert sich ε

1) Es handelt sich natürlich immer um einen engbegrenzten Wellenlängenbereich um diese angegebene Wellenlänge; das trägt dann dazu bei, daß die Extinktionskoeffizienten beim Kurz- und Langdurchgang verschieden große Werte erhalten.

monoton. Nur der Winkel α_2 weist ein relatives Minimum auf, das bei der Berechnung von ε sich nicht mehr geltend macht. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Monotonie der ε-Kurve nur scheinbar ist, und daß die kleine Veränderung in ihrem Verlauf sich auch dem genauen Nachweis durch die Zwischenmessungen entzieht; denn es kann ja mit dem Photometer nur Licht schmaler Wellenlängenbereiche untersucht werden, die sich bei weiteren Zwischenmessungen überdecken. Allein auf Grund der nichtmonotonen Winkeländerung ist schon anzunehmen, daß dieses Intervall mit einem Minimum einsetzt.

Dafür spricht auch die Untersuchung beim Langdurchgang des Lichtes (Fig. 3). Das erregende Lichtbündel war 1 cm tief; die unbeleuchtete Durchgangsschicht war ebenso tief. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle II mit einer Nebentabelle, der Kurve 2 und der logarithmischen Übertragung 2a wiedergegeben.

Tabelle II.

λ	ε
545	0,498
551	0,321
559	0,249
563	0,198
567	0,158
571	0,124
580	0,065
598	0,021
616	0,011
634	0,003
653	— 0,004

Nebentabelle II.

Tr.-St	ε
2,950	0,258
2,955	0,260
2,960	0,248
2,965	0,243
2,970	0,225
2,975	0,222

Die ε-Werte der Tabelle II nehmen ständig ab; in der Nebentabelle steigen sie kurz an, um wieder zu fallen. Demnach liegt nach $\lambda = 0{,}551\,\mu$ ein relatives Minimum. Die Übertragung 2a zeigt, daß der Kurve 2 eine einzige Exponentialkurve zugrunde liegt, von der sich nur die Werte in dem Intervall von $\lambda = 0{,}559$ bis $0{,}571\,\mu$ gesetzmäßig erheben. Der Übergang zu diesem Ausnahmebereich der relativ höheren Werte macht ebenfalls eine relative Senkstelle gewiß.

Die Untersuchung ergibt, daß das spektral zerlegte Fluoreszenzlicht des Rhodamins beim Durchgang durch die Lösung von kürzeren zu längeren Wellenlängen fortschreitend immer besser durchgelassen wird; nur ein gewisser Wellenlängenbereich ($\lambda = 0{,}559$ bis $0{,}571\,\mu$) wird verhältnismäßig stärker absorbiert, als zu erwarten ist. Ein enges Gebiet vor diesem Bereich wird im Vergleich zu seinem Nachbargebiet weniger stark absorbiert, was sich in dem Minimum des Extinktionskoeffizientenverlaufs bei $0{,}551\,\mu$ bemerkbar machte.

Nun liegt gerade bei $\lambda = 0{,}554\,\mu$ das (in der Kurve 1 und 2 mit einem Pfeil bezeichnete) Intensitätsmaximum des Rhodaminfluoreszenzspektrums[1]). Es fällt somit das relative Minimum der Extinktionskoeffizientenkurve mit dem Maximum der Intensitätskurve des Fluoreszenzspektrums zusammen. Das bedeutet, daß das Fluoreszenzlicht aus dem Wellenlängengebiet größter Intensität von der emittierenden Lösung besser durchgelassen wird, als das Fluoreszenzlicht benachbarter Wellenlängen.

b) Eosin. In gleicher Weise wurde eine 0,04 proz. alkoholische Eosinlösung untersucht. Tabelle III und Kurve 3 mit der logarithmischen Übertragung 3a geben die Meßergebnisse wieder beim Kurzdurchgang mit 3 mm tiefem erregendem Lichtbündel. Tabelle IV enthält die Werte bei einer Messung mit der zweiten Lichtführungsart mit einer 1 cm tiefen leuchtenden und einer 1 cm tiefen unbeleuchteten durchquerten Flüssigkeitsschicht.

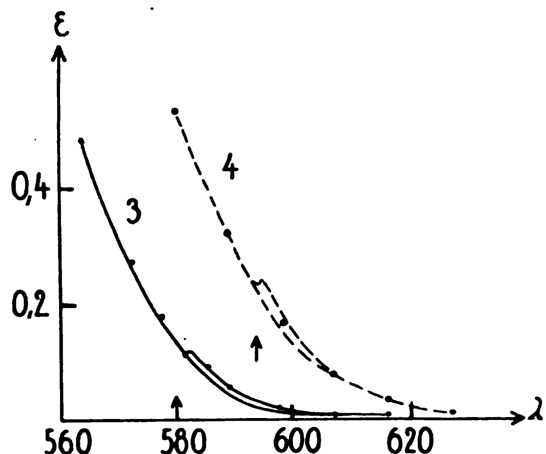
Tabelle III u. IV.

	Tabelle III Kurzdurchgang	Tabelle IV Langdurchgang
λ	ε	ε
563	0,5	0,205
571	0,278	0,133
576	0,18	
580	0,177	0,07
585	0,08	0,052
589	0,046	0,04
593		0,031
598	0,026	0,024
607	0,003	0,011
616	0,0015	0,004
625		0,004
634		0,002

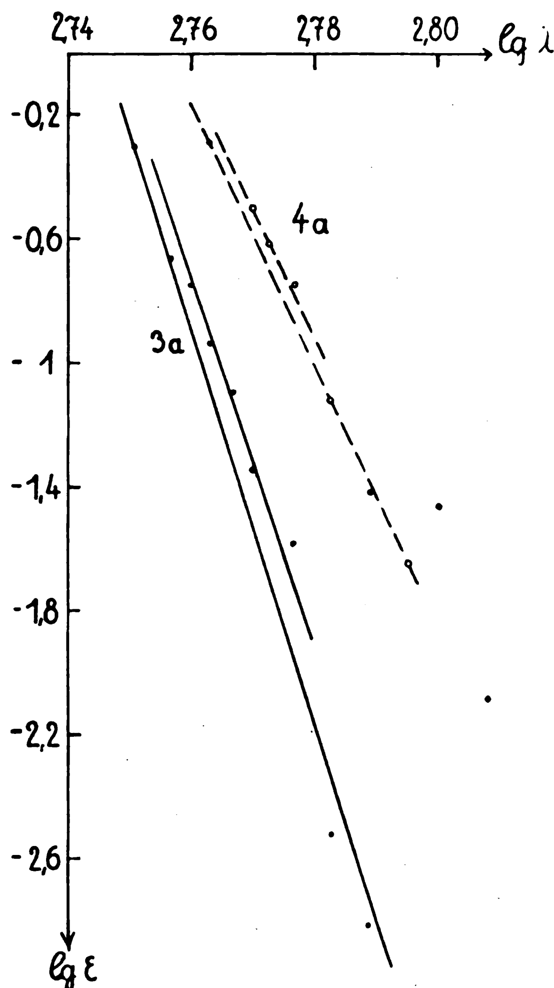
Kurve 3 ähnelt einer Exponentialkurve bis auf eine Abweichung um $\lambda = 0{,}580\,\mu$, die auch die logarithmische Übertragung 3a deutlich erkennen läßt. Eine graphische Darstellung der Werte aus Tabelle IV zeigt bei der gleichen Stelle eine Unregelmäßigkeit. In diesem Gebiet wurden daher weitere Prüfungen vorgenommen. Es wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Beleuchtungsweisen Versuche angestellt, die darauf hinwiesen, daß bei $\lambda = 580$ ein relatives Minimum der ε-Werte liegt. Am deutlichsten war das Ergebnis bei einer Untersuchung einer neunfach verdünnten Lösung mit der ersten Lichtführungsweise (5 mm leuchtende Schicht); Tabelle V gibt das Ergebnis.

Es tritt also ein relatives Minimum im ε-Verlauf vor $\lambda = 0{,}580\,\mu$ auf, wo das Intensi-

1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys Rev. 19, 20, 1904.



Kurve 3: Eosin (Kurzdurchgg)
Kurve 4: Naphtalinrot (Kurzdurchgg)



Kurve 3a: Log. Übertr. von 3
Kurve 4a: Log. Übertr. von 4

tätsmaximum des Fluoreszenzspektrums von Eosin liegt[1]). Das bedeutet, daß der Teil des Fluoreszenzlichtes von Eosin, der am stärksten emittiert wird, verhältnismäßig besser durchgelassen wird als der Teil des Fluoreszenzlichtes, der ihm spektral benachbart liegt.

Tabelle V.

Tr.-St.	λ	ε
3,05	571	0,082
3,06		0,062
3,07		0,066
3,08		0,053
3,09		0,048
3,10	580	0,037

c) Naphthalinrot. Es wurde eine 15-fache Verdünnung einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Naphthalinrot untersucht. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle VI mit zugehöriger Kurve 4 und 4a und in Tabelle VII.

Tabelle VI u. VII.

	Tabelle VI Kurzdurchgang 5 mm leucht. Schicht	Tabelle VII Langdurchgang 8 mm leucht. Schicht 4 mm unbel. Schicht
λ	ε	ε
580	0,529	0,433
589	0,320	0,280
593,5	0,235	0,219
598	0,168	0,160
607	0,075	0,085
616	0,037	0,049
625	0,022	0,044
634		0,036
643		0,020

Kurve 4 ist an der in Betracht kommenden Stelle $\lambda = 0{,}594\,\mu$, dem Maximum des Fluoreszenzspektrums[2]), im geringen Maße unregelmäßig. Die logarithmische Darstellung 4a macht hier einen Sprung. Aus ihr erkennt man, daß die Extinktionskurve aus einer Exponentialkurve besteht, die in einem gewissen Intervall nach größeren Werten verschoben ist. Vor dem Anstieg zu den relativ größeren Werten liegt vermutlich eine Senkstelle.

Die Ergebnisse der Tabelle VII bringen keinen weiteren Einblick als die vorherigen.

Offenbar liegt bei $\lambda = 0{,}594$ ein relatives Minimum in der Extinktionskurve, das mit dem Maximum in der Intensitätskurve des Fluoreszenzspektrums von Naphthalinrot zusammenfällt.

d) Fluoreszëin. Die bisher untersuchten Stoffe besitzen in ihrem Fluoreszenzspek-

1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 416, 1904.
2) Ebenda.

Tabelle VIII—XV.

λ	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
	Kurz-	Lang-	Kurz-	Kurz-	Kurz-	Kurz-	Lang-		-Durchgang
	3	10	3	5	7	15	20		mm leuchtende Schicht
		10					15		mm unbeleuchtete Durchgangsschicht
	konz.	konz.	konz.	verd.	verd.	verd.	verd.	siehe Text	Lösung
469					0,08				ε-Werte
481	0,375	0,306	0,243		0,029				
495	0,176	0,178	0,119	0,033	0,018	0,043	0,053		
502	0,127								
511	0,081	0,117	0,07	0,018	0,0038	0,038	0,028		
518				0,013		0,035	0,014		
519	0,056		0,077						
528	0,047	0,095	0,111	0,021	0,0031	0,03	0,013	0,021	
536	0,048		0,093						
545	0,04	0,067	0,078	0,01	0,0114	0,04	0,017	0,008	
551	0,034	0,066	0,07						
563		0,056	0,077	0,014	0,01	0,034	0,017	0,005	
566				0,014		0,024	0,007		
571		0,05							
580		0,038	0,045	0,008	0,0069	0,031	0,002	— 0,005	
598		0,027	0,023	0	0,0091	0,035	0	— 0,001	
607		0,027	0,038						
616		0,017	0,001	0,005	0	0,028	0,006	— 0,011	
625		0,011	— 0,046						
934		0,017		0	— 0,009	0,027	0		
653		0,005							
	Kurve 5			Kurve 6			Kurve 7	Kurve 8	

trum nur ein Intensitätsmaximum. Bei ihnen tritt nach unserer Feststellung nur ein einziges relatives Minimum bei der Extinktion eigenen Fluoreszenzlichtes auf. Fluoreszëin mit drei Intensitätsmaxima bei $\lambda = 0{,}517$ [1]), 0,566 und 0,616 μ [2]) im Spektrum läßt demgemäß drei Minima bei der Extinktion seines eigenen Lumineszenzlichtes erwarten. Zu ihrem Nachweis wurden verschiedenartige Versuche angestellt. Ein Teil der Meßergebnisse liegt im obenstehenden Überblick vor (Tabelle VIII—XV). Die konzentrierte Lösung war 0,02 proz.; die verdünnte war 0,0025 proz. Aus dem Beobachtungsmaterial ist folgendes zu ersehen: Kurve 5 zeigt nach $\lambda = 0{,}517$ eine Senke. Bei Kurve 6 fällt die 1. Senkstelle mit dem Intensitätsmaximum 0,517 zusammen, während die beiden anderen Senkstellen gegenüber dem 2. und 3. Intensitätsmaximum nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Hier nicht wiedergegebene graphische Darstellungen von IX und X ergeben das gleiche Bild. Die Verschiebung der Senkstellen in der ε-Kurve geht auf eine Eigenschaft fluoreszierender Lösungen zurück (S. 163, 2. Spalte).

Aus dem Abfall der Kurve 7 bei 0,566 μ, wo das 2. Intensitätsmaximum liegt, kann man auf die 2. Senkstelle schließen. Die Tabelle XIII läßt sie deutlich erkennen, da die ε-Werte bei 0,580 wieder erheblich steigen. Eine graphische Darstellung von XII ähnelt ebenso Kurve 7; sie läßt aber der Lage der 2. Senke einen Spielraum, so daß sie hierin keinen deutlicheren Entscheid bringt.

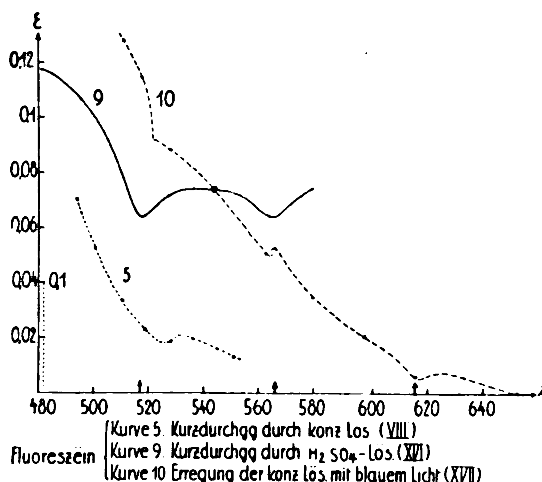
Es wurden auch Untersuchungen angestellt mit verschieden konzentrierten Lösungen im Erregungs- und Absorptionstrog. Die Anordnung mit der verdünnten Lösung im Erregungstrog und der konzentrierten im Absorptionstrog brachte keinen genaueren Aufschluß. Die Untersuchung bei der umgekehrten Anordnung ergab die Werte in Tabelle XV, die zur Kurve 8 aufgetragen sind. Die Lage des Tales bei $\lambda = 0{,}566$ ist hier nicht genau festzulegen. Die Kurve 8 erbringt mit 6 (und der graphischen Darstellung von X) den Nachweis der 3. Senkstelle in der Extinktion des Fluoreszëinlumineszenzlichtes beim Durchgang durch die emittierende Lösung.

Die Lösung von Fluoreszëin in Schwefelsäure besitzt nach einer Bemerkung von J. Stark und R. Meyer [1]) eine Bande und daher nur ein einziges Intensitätsmaximum. Die Verhältnisse schienen in diesem Fall einfacher zu liegen. Die Untersuchung einer solchen Lösung ergab bei einer 7 mm leuchtenden

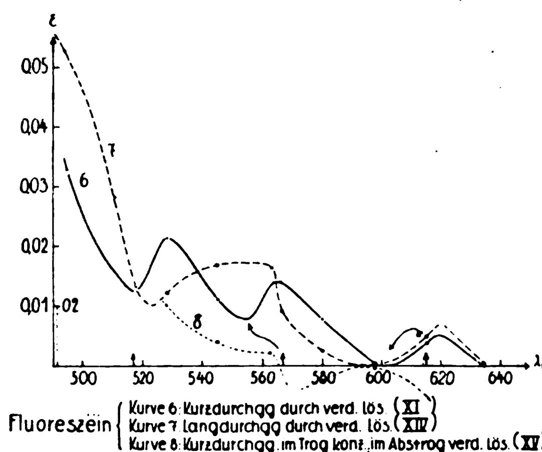
1) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 416, 1904.
2) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**, 399, 1872.

1) J. Stark u. R. Meyer, Physik. Zeitschr. **8**, 251, 1907.

Schicht (wie Tabelle XVI und Kurve 9 darlegen), daß die Extinktionskurve bei $\lambda = 0{,}517$ und $0{,}566\,\mu$ je ein Tal aufweist. Demnach besitzt die Intensitätskurve zwei Maxima. Die Kurve 9 bietet einen guten Beleg für unsere bisherige Feststellung.



Zur weiteren Prüfung wurde die konzentrierte alkoholische Fluoreszëinlösung mit blauem Licht erregt. Das Licht der Liliputlampe ging gradsichtig durch eine 7 mm blaue Schicht von Kupfervitriol und Ammoniak und durch eine 5,5 cm dicke Schicht der Fluoreszenzlösung. Nach dem Durchlauf dieser ansehn-



lichen Schicht war das erregungsfähige Licht aufgebraucht und das entstandene Luminiszenzlicht ging in derselben Richtung weiter in den Apparat. Das Ergebnis liegt in Tabelle XVII und Kurve 10 vor.

Die Täler treten an den drei erwarteten Stellen gut hervor; besonders das mittlere, während die anderen aus der plötzlichen Ver-

Tabelle XVI u. XVII.

	Tabelle XVI	Tabelle XVII
λ	ε	ε
481	0,117	
495	0,106	
511	0,077	0,128
518	0,063	0,115
528	0,071	0,88
536	0,073	
545	0,072	0,072
563	0,063	0,051
566		0,052
580	0,074	0,034
598		0,021
616		0,006
634		0,005
653		0,0

änderung der Kurvenrichtung zu erkennen sind. Bemerkenswert ist, daß die Senkstellen unverschoben sind.

Wie in vorherigen Fällen die Verschiebungen der Senkstellen nach kürzeren Wellenlängen zu erklären sei, blieb noch dahingestellt. Die Verschiebung der 2. und 3. Senkstellen trat ein, wenn das erregende Lichtbündel schmal war und das Fluoreszenzlicht aus geringer Tiefe kam. W. Rohn[1]) fand, daß Lumineszenzlicht von Fluoreszëin, das aus geringer Tiefe kommt, einbandig ist, und daß solches aus größerer Tiefe stammende infolge der Absorption zweibandig erscheint. Die beiden Intensitätsmaxima rücken um so weiter (bis zu einer bestimmten Grenze) voneinander ab, je länger der Weg ist, den das erregte Licht in der Lösung zurücklegt. Daher können auch beim Kurzdurchgang die 2. und 3. Minima der Extinktion noch nicht an ihre endgültige Stelle gelangt sein. Damit erklärt sich auch, weshalb J. Stark und R. Meyer der Lösung von Fluoreszëin in Schwefelsäure nur ein Band mit einem Maximum zuschreiben.

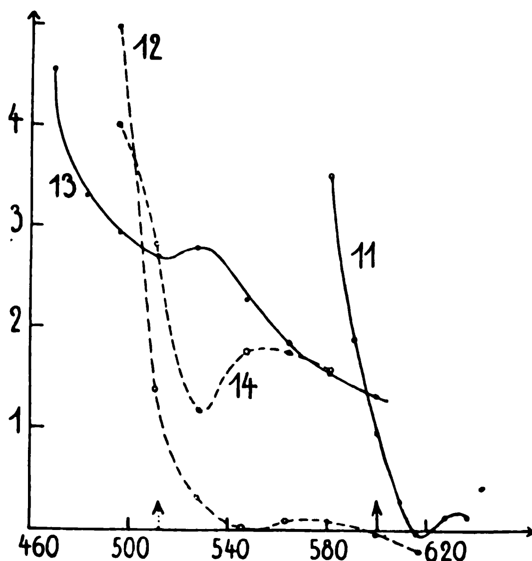
Bei Fluoreszëin finden wir entsprechend den drei Intensitätsmaxima im Lumineszenzspektrum auch drei Minima im Verlauf der Extinktion des Lumineszenzlichtes beim weiteren Durchgang durch die Lösung. Bei geeigneten Bedingungen fallen die Minima mit den Maxima zusammen; und zwar tritt dies um so besser ein, je tiefer die fluoreszierende Schicht ist, während bei dünner Schicht das 2. und 3. Minimum nach kleineren Wellenlängen verschoben sind.

c) Isochinolinrot, Uranin, Anilingelb, Chininsulfat. Der gefundene Tatbestand, daß das Fluoreszenzlicht größter

1) W. Rohn, Fluoreszenzeigenschaften des Fluoreszëin-Natriums in Lösung. Ann. d. Phys. **38**, 1014, 1912.

Intensität unbehelligter die emittierende Lösung durchquert als das Fluoreszenzlicht der angrenzenden Wellengebiete, wurde noch bei anderen Stoffen nachgeprüft, um zu erkennen, ob eine allgemeine Eigenschaft fluoreszierender Lösungen vorliegt. Es wurden untersucht die alkoholischen Lösungen von:

Isochinolinot, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 11.
Uranin, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leuchtender Schicht; Ergebnis gibt Kurve 12.
Anilingelb, bei Kurzdurchg. mit 4 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 13.
Chininsulfat, bei Kurzdurchg. mit 5 mm leucht. Schicht; Ergebnis gibt Kurve 14.



Alle vier Kurven haben deutliche Senkstellen. Die Intensitätsmaxima dieser Stoffe sind bis auf Chininsulfat nicht wie die der bisher untersuchten Stoffe in der Literatur angegeben. Sie mußten daher eigens ermittelt werden.

Dazu wurde ebenfalls das König-Martenssche Spektralphotometer benutzt. Eine 700-kerzige Glühfadenlampe diente gleichzeitig als erregende und als Vergleichs-Lichtquelle. In den einen Teil des Doppelspaltes des Photometers fiel das Fluoreszenzlicht; in den anderen Teil fiel gleichmäßig zerstreutes Licht von einer Mattscheibe, die von der Glühlampe vermittels Spiegeln erhellt wurde. Bei verschiedenen Wellenlängen wurden am Teilkreis des Photometers die Winkel abgelesen, bei denen die Vergleichsfelder gleich hell waren. Da, wo die Winkelwerte umkehrten, lag das Maximum des Fluoreszenzspektrums. Durch dieses vereinfachte Verfahren wurde das Maximum für Isochinolinrot bei $\lambda = 0{,}6007\,\mu$ und für Uranin bei $0{,}5126\,\mu$ ermittelt.

Die Minima der Extinktionskurve von Isochinolinrot (11) und Uranin (12) fallen nicht ganz mit den Intensitätsmaxima zusammen. Eine ähnliche Verschiebung des Tales nach längeren Wellenlängen trat bei der Kurve 5 von Fluoreszëin auf. Ihre Erklärung findet sich am Schluß des § 5.

Das Intensitätsmaximum von Anilingelb konnte nicht festgestellt werden, da es zu flach war. Seine Lage könnte man umgekehrt aus der Lage des Extinktionsminimums auf $0{,}520\,\mu$ schätzen.

Die Angaben über das Maximum des Fluoreszenzspektrums von Chininsulfat stimmen nicht überein. H. Kayser[1]) führt für das 1. und 2. Maximum 0,466 und $0{,}550\,\mu$ an und gleichzeitig für das 1. Maximum noch $0{,}437\,\mu$ also mit einem Unterschied von $0{,}029\,\mu$. Verändert man nun um denselben Unterschied die Lage des 2. Maximums, so gelangt man zu $\lambda = 0{,}521$. Diese Lage wäre für die Deutung des Ergebnisses am günstigsten (Siehe Kurve 14).

Die Extinktionskurven der vier Stoffe zeigen stets eine Senkstelle, die ungefähr mit dem entsprechenden Intensitätsmaximum zusammenfällt. Die vier Untersuchungen sprechen also im günstigen Sinne für unser allgemeines Ergebnis.

§ 5. Die wiederholte Fluoreszenz. Eine Merkwürdigkeit bei den Extinktionskurven wurde bisher unbeachtet gelassen. Bei manchen Messungen — besonders bei denen größerer Wellenlängen — fiel der Extinktionskoeffizient negativ aus. Dies war der Fall bei der Rhodaminuntersuchung II (2), der Fluoreszëinuntersuchung X, XII, XV (8), der Isochinolinrotuntersuchung Kurve 11, und der Uraninuntersuchung Kurve 12[2]). Ganz auffallend ist es bei Kurve 8. Diese Erscheinung verlangt eine Erklärung.

Negative Werte von ε bedeuten, daß die Intensität des Fluoreszenzstrahls, der durch die Fluoreszenzlösung im Absorptionstrog geht, größer ist als die des anderen Strahls, der nur durch den reinen Alkohol geht. Dies ist aber nur möglich, wenn zum erstgenannten Strahl beim Durchgang durch die Lösung noch Licht hinzukommt, was dem anderen fehlt. Dieser Überschuß an Licht kann nur daher rühren,

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, IV. Bd., S. 1126.
2) Es war stets vermieden, daß irgendwelches Fremdlicht zum Troge Zutritt hatte.

daß primäres Fluoreszenzlicht kürzerer Wellenlänge im Absorptionsgefäß umgesetzt wurde in sekundäres Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge, das sich mit dem unmittelbar durchgegangenen primären Fluoreszenzlicht gleicher Wellenlänge zur einheitlichen Wirkung zusammensetzt. Dieses aus zwei Bestandteilen sich zusammensetzende Fluoreszenzlicht ist intensiver als das Fluoreszenzlicht, das durch den reinen Alkohol ging.

Primäres Fluoreszenzlicht wurde im Absorptionsgefäß von der Lösung absorbiert und in Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge verwandelt. Es ist also möglich, daß Fluoreszenzlicht wieder erregend wirkt und zum zweiten Male als Fluoreszenzlicht erscheint. Es gibt also eine wiederholte Fluoreszenz.

Diese Erscheinung hellt auch die Verschiebung der Minima in der ε-Kurve von Fluoreszëin 5, von Isochinolinrot 11 und von Uranin 12 nach längeren Wellenlängen auf. In den drei Fällen war die erregende Flüssigkeitsschicht dünn. Ein Teil des austretenden Fluoreszenzlichtes wurde in dem Absorptionstrog nach längeren Wellenlängen heruntertransformiert, so daß dadurch die Intensitätsmaxima und damit auch die Extinktionsminima nach längeren Wellenlängen verschoben wurden. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach längeren Wellenlängen bei großer Schichtdicke oder starker Konzentration ist eine altbekannte Tatsache. Ihre Erklärung findet sie erst in der Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz.

§ 6. Bestätigung des Satzes über wiederholte Fluoreszenz. Die Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz kann aus manchem Forschungsergebnis erkannt werden. Bisher wußte man, daß die Absorption, die Fluoreszenzlicht in seiner Muttersubstanz erfährt, das Fluoreszenzspektrum modifiziert[1]), und daß eine Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums eintritt. Man war der Meinung, daß die Strahlen kürzerer Wellenlänge in der Mutterlösung absorbiert werden und dadurch die nach rot gelegenen das Übergewicht erlangen. Über die weitere Wirkung der verschluckten Energie machte man keine Aussagen. Nach unserer Darlegung kann diese Energie wiederum als neuentstandenes Fluoreszenzlicht längerer Wellenlänge auftreten.

So nahm J. Stark[2]) auf Grund theoretischer Erwägungen an, daß Fluoreszenzlicht in seiner fluoreszierenden Substanz absorbiert wird, bevor es zum Beobachter gelangt. Er bestätigte dies auch experimentell. Den Vorgang nennt er „latente Fluoreszenz". Sie ist der erste Teil der Erscheinung, die mit „wiederholte Fluoreszenz" bezeichnet wurde.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, IV. Bd., S. 984.

2) J. Stark, Latente Fluoreszenz und optische Sensibilität. Physik. Zeitschr. 8, 248, 1907.

Das Verschwinden von Fluoreszenzlicht in der erzeugenden Substanz tritt auch bei Dämpfen auf. So ist die Farbe des Fluoreszenzlichtes des Joddampfes orangegelb bis grünlichgelb. Bei dichtem Dampf ist die Farbe rot. Der Farbenwechsel soll nach R. W. Wood und W. P. Speas[1]) in der Hauptsache der Absorption zuzuschreiben sein, die der grünliche Bestandteil des emittierten Lichtes innerhalb des Joddampfes erfährt. Es liegt sehr nahe, diesen bedeutenden Farbenwechsel nicht allein durch Verschwinden des grünlichen und gelblichen Lichtanteils, sondern auch durch Neuauftreten der verschluckten Energie als rötliches Fluoreszenzlicht zu erklären.

Ähnlich werden die Verhältnisse bei der von Pringsheim aufgedeckten Erscheinung bei der Joddampfresonanz[2]) liegen. Von den Linien eines durch monochromatisches Licht hervorgerufenen Joddampfresonanzspektrums werden beim Durchsetzen einer zweiten Joddampfschicht nur die ersten kurzwelligen Glieder merklich absorbiert und zwar mit wachsender Ordnungszahl in immer geringerem Grade. Es tritt hier ebenfalls eine Absorption des Resonanzlichtes ein. Auch Pringsheim erklärt den Farbenumschlag des Fluoreszenzlichtes im Joddampf höherer Dichte durch teilweise Reabsorption des Fluoreszenzlichtes verursacht. Wie bei der Fluoreszenz, so liegt es bei der Resonanz vielleicht noch näher anzunehmen, daß die Energie der absorbierten Resonanzstrahlen unter Vermittelung der Fluoreszenz wieder als Resonanzlicht größerer Wellenlänge auftrete.

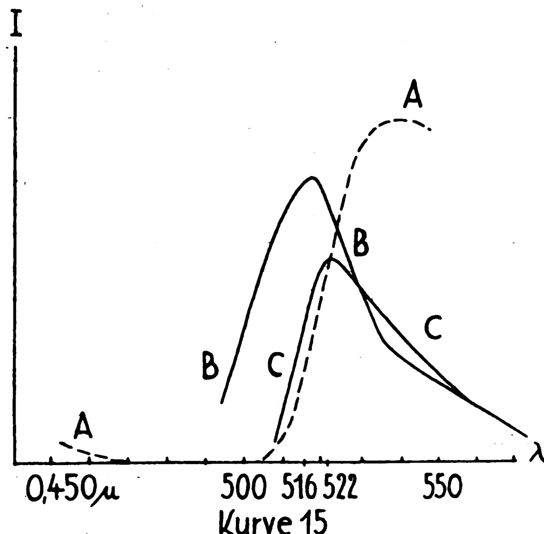
Für das Vorhandensein der wiederholten Fluoreszenz spricht eine Diskussion eines Ergebnisses von E. L. Nichols und E. Merritt[3]). Lumineszenzlicht einer Fluoreszëinlösung, das aus beträchtlicher Tiefe kommt, ist infolge Absorptionswirkung gelblich, während eine dünne Schicht der Lösung — von der Seite betrachtet — grünlich ist. Dieser Farbenänderung gehen die beiden Forscher quantitativ nach. Das Ergebnis der Untersuchung

1) R. W. Wood und W. P. Speas, Eine photometrische Untersuchung der Fluoreszenz des Joddampfes. Physik. Zeitschr. 15, 317, 1914.

2) P. Pringsheim, Unterschied zwischen dem Absorptionsspektrum und dem vollständigen Fluoreszenzspektrum des Joddampfes. Zeitschr. f. Phys. 8, 126, 1921.

3) E. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. 18, 411, 1904.

liegt in Kurve 15 vor. *A* ist die Transmissionskurve der Lösung. *B* ist die beobachtete Kurve der Fluoreszenz, wenn das Fluoreszenzlicht vor seinem Austritt noch 0,055 cm der Lösung durcheilt. *C* ist die Fluoreszenzkurve, wenn das



Kurve 15

Fluoreszenzlicht durch 1 cm der Lösung hindurchgeht. Das Maximum der Intensität ist von 0,516 auf 0,522 verschoben; die Grenze des Spektrums gegen Violett ist infolge der Absorption ebenfalls nach längeren Wellenlängen gerückt. Dadurch erhält die Fluoreszenzfarbe einen großen Überschuß an Gelb.

Aus dieser Sachlage ist wohl mehr zu erkennen als der Einfluß der Absorption, dem die beiden Forscher nachgingen. Aus der Kurve 15 ist ersichtlich, daß das Fluoreszenzlicht beim Durchgang durch die Lösung die Strahlen von $\lambda = 0{,}490$ bis 0,505 infolge von Absorption verliert. Diese Wellenlängen liegen natürlich im Absorptionsgebiet, wie auch Kurve *A* zeigt. Da dieses Gebiet ganz zum aktiven Absorptionsstreifen gehört, in dem jedes Teilgebiet erregend wirkt, so kann die absorbierte Energie des Fluoreszenzlichtes auch erregend wirken. In der Tat geht die Kurve *C* im Bereich von 0,530 bis 0,560 über *B* hinweg; d. h. an dieser Stelle ist die Intensität von *C* größer als die von *B*. Dieser Energieüberschuß kann nur aus der Energie des absorbierten Fluoreszenzlichtes im Teilgebiet 0,490 bis 0,505 herrühren. Es wurde also absorbiertes Fluoreszenzlicht wiederum in Fluoreszenzlicht umgewandelt und ausgestrahlt. Diese Folgerung zogen die beiden Forscher aus ihren Kurven nicht. Ferner ist erkenntlich, daß das durch Reabsorption entstandene sekundäre Fluoreszenzlicht längerwellig ist als das Maximum des typischen Spektrums, das aus einer idealdünnen Fluoreszenzschicht stammt.

Damit ist unserem experimentellen Nachweis der wiederholten Fluoreszenz eine neue Stütze erbracht.

§ 7. Zusammenfassung der Ergebnisse. Durchläuft Fluoreszenzlicht die Lösung, aus der es entsteht, so wird ein Teil der Fluoreszenzstrahlen durchgelassen, der andere Teil absorbiert. Für beide Vorgänge gelten folgende Gesetzmäßigkeiten.

1. Strahlen von der Wellenlänge eines Intensitätsmaximums des Fluoreszenzspektrums werden relativ besser durchgelassen als die Strahlen der unmittelbaren Nachbarwellen. Es liegt also das Minimum der Extinktion des Fluoreszenzlichtes in der emittierenden Lösung da, wo das Fluoreszenzspektrum sein Intensitätsmaximum besitzt. Demgemäß treten bei einer Fluoreszenzlösung mit mehreren Intensitätsmaxima entsprechend viel Minima in der Extinktion auf.

2. Eine Fluoreszenzlösung kann die absorbierte Energie ihrer emittierten Fluoreszenzstrahlen wiederum in Fluoreszenzlicht umwandeln. Es gibt also eine wiederholte Fluoreszenz. Dieser Vorgang erklärt auch die bekannte Verschiebung des Intensitätsmaximums eines Fluoreszenzspektrums nach längeren Wellenlängen beim Durchgang der Strahlen durch eine dicke Schicht oder durch eine solche starker Konzentration. Diese Verschiebung — die sich in unseren Versuchen als eine Verschiebung des Extinktionsminimums (s. § 5 Schluß) bemerkbar machte —, die Erscheinung der wiederholten Fluoreszenz und die diskutierte Nichols-Meritt sche Untersuchung sprechen dafür, daß eine fluoreszierende Lösung bestrebt ist, jegliche absorbierte Lichtenergie — sei es erregendes Außenlicht oder eigenerzeugtes Fluoreszenzlicht — unter die Grenze einer bestimmten Frequenz zu drücken.

Diese Feststellungen können als eine Erweiterung des Stokesschen Gesetzes angesehen werden.

Für die fruchtbare Anregung zu dieser Arbeit und für die Ratschläge bei ihrer Durchführung sage ich Herrn Prof. Dr. Cermak meinen herzlichen Dank.

(Eingegangen 7. November 1924.)

Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit in Flüssigkeitsgemischen.

Von Gustav Pleuger.

Einleitung.

Schon seit sehr langer Zeit ist bekannt, daß die Löslichkeit eines Stoffes *A* in einem Lösungsmittel *B* sich durch Zusatz eines dritten Stoffes *C* ändert; aber trotz vieler Untersuchungen hat man Gesetzmäßigkeiten nicht feststellen können. Im allgemeinen findet man, daß die Löslichkeit eines Stoffes in einem Gemisch zweier Flüssigkeiten kleiner ist, als der Mischungsregel entspricht; es sind jedoch auch Fälle beobachtet worden, bei denen der Zusatz eine Löslichkeitserhöhung hervorruft. So fanden F. A. Hollemann[1]) und A. C. Antusch[2]), daß Wasserzusatz die Löslichkeit von *p*-Acettoluid, *a*-Acetnaphtalid, Phenylthioharnstoff, Benzoylphenylhydrazin, Triphenylguanidin, Acetanilid, Benzamid, Trinitrobenzol und Alanin in Alkohol erhöht, trotzdem diese Stoffe in Wasser unlöslich sind. Die Kurven, welche die Löslichkeit in Gramm auf 100 g Lösungsmittel in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt des angewandten Alkohols darstellen, zeigen vielfach Maxima, die aber nicht bei dem gleichen Wassergehalt des Alkohols auftreten, sondern sich nur in der Nähe von 90 Proz. Alkohol finden. Auch fehlt das Maximum in einigen Fällen ganz. Man darf also nicht annehmen, daß es sich um eine von dem gelösten Stoffe ganz unabhängige Veränderung des Wasser-Alkoholgemisches gerade bei einer bestimmten Konzentration etwa infolge der Entstehung einer Verbindung von Wasser und Alkohol handelt, sondern muß jedenfalls dem gelösten Stoffe auch eine Beteiligung an dem Vorgange zuschreiben. Worin diese besteht, wissen wir nicht. Löslichkeitserhöhungen hat ferner beim *p*-Nitrophenol Eduard Meyer[3]) beobachtet, ebenso beim Quecksilberjodid und beim Jod, D. Strömholm[4]). Letzterer führt die Erhöhung, welche die Löslichkeit des Jods durch Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther erfährt, auf die Bildung eines Additionsproduktes zurück. Als bewiesen darf man diese Ansicht jedoch nicht ansehen; denn die Existenz eines Additionsproduktes von Jod mit Wasser ist nicht sehr wahrscheinlich, auch kommen ähnliche Löslichkeitsbeeinflussungen in Fällen vor, in denen gar kein Grund zu einer derartigen Hypothese vorliegt.

1) Rec. trav. chim. **13**, 277, 1894.
2) Diss. Groningen 1894.
3) Diss. Heidelberg 1900.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 63 u. 721, 1903.

Überblickt man die Vorgänge, bei denen eine Löslichkeitserhöhung resultiert, so erkennt man, daß dieselbe fast ausnahmslos eintritt, wenn zu der Lösung Wasser oder eine Flüssigkeit von hoher Dielektrizitätskonstante zugesetzt wird.

Die nachstehende, von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt veranlaßte Untersuchung wurde unternommen, um zu prüfen, 1. ob sich vielleicht ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des Zusatzes mit der Löslichkeitsänderung feststellen läßt, 2. welchen Einfluß die Temperaturerhöhung hat.

Versuchsanordnung.

Als Beobachtungsmethode wurde die synthetische nach Alexejew[1]) benutzt: Man bringt in eine bestimmte Menge des Lösungsmittels eine abgewogene Menge des zu lösenden Körpers und stellt die dazu gehörige Sättigungstemperatur fest, d. h. die mittlere Temperatur, bei der sich eine geringe Menge der noch nicht gelösten festen Substanz in Berührung mit ihrer Lösung verkleinert oder vergrößert.

Die Ausführung war folgende: Ein kleines Röhrchen wurde mit genau bestimmten Mengen des zu lösenden Stoffes und des Lösungsmittels zu etwa ein Drittel gefüllt, zugeschmolzen und darauf bei niederen Konzentrationen in einem Wasser-, bei höheren in einem Paraffinölbade unter Erhöhung der Temperatur durch einen kleinen elektrischen Motor rotierend geschüttelt. Die Temperatur wurde mit in $^1/_5{}^0$ C eingeteilten Thermometern bestimmt und in der Nähe des Sättigungspunktes sehr langsam vergrößert oder verringert, um dem Lösungs- oder Ausscheidungsprozesse die nötige Zeit zu lassen. Die Thermometer waren mit Normalinstrumenten der Reichsanstalt geeicht. Die benutzten Präparate Benzamid und *p*-Acettoluid waren von Merck und Kahlbaum als vollkommen rein bezogen, und zwar wurden diese Substanzen gewählt, weil sie ausgeprägte Maxima der Löslichkeit zeigen. Die Lösungsmittel, Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wurden auf das sorgfältigste entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Beobachtungen.

Um Raum zu sparen, teile ich die einzelnen Versuchsreihen nicht mit, sondern nur die aus diesen durch graphische Interpolation gewonnenen Werte. Unter *A* befinden sich die Ge-

1) Wied. Ann. **28**, 305, 1886.

wichtsprozente Alkohol in dem jeweiligen reinen Gemisch, d. h. ohne den gelösten Körper.

Tabelle I.

Benzamid in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0
84,6	22,0	37,0	56,0	75,0	91,0
65,8	22,0	40,0	61,0	78,7	92,0
49,5	17,0	37,0	62,0	81,0	93,0
30,0	8,5	23,5	57,5	82,0	93,8
10,0	2,0	5,5	36,0	82,5	94,5
H_2O	—	2,0	7,5	81,0	95,0

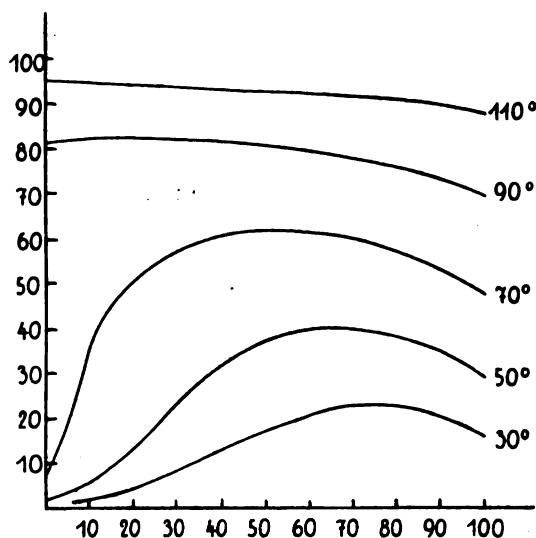


Fig. 1.

Aus der Betrachtung der Fig. 1, in der die Ordinate den gelösten Stoff in Prozenten der Gesamtlösung darstellt und die Abszisse den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol, geht hervor, daß bei 30° die Löslichkeit des Benzamids bei steigendem Wasserzusatz bis zu etwa 75 Proz. Alkohol immer größer wird und darauf mit geringer werdendem Alkoholgehalt mehr und mehr abnimmt. Bei einer Temperatur von 50° haben wir den gleichen Vorgang bis zu einem Maximum bei 65 Proz. und bei 70° bis zu 55 Proz. Alkohol; hier tritt aber schon eine merkliche Löslichkeit in Wasser auf, die bei 90° so groß geworden ist, daß sie die Löslichkeit in reinem Alkohol übersteigt. Ein schwaches Maximum ist jedoch auch hier noch zwischen 10 Proz. und 20 Proz. Alkohol zu erkennen. Bei 110° endlich tritt mit steigendem Alkoholgehalt sofort ein Sinken der Löslichkeit ein, das reine Wasser hat eine größere lösende Kraft als Alkohol. Angenähert läßt sich bei dieser Temperatur die Löslichkeit nach der Mischungsregel berechnen. Ein Überblick über die verschiedenen Isothermen zeigt, daß mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung des Maximums nach größerem Wassergehalt zu eintritt.

Tabelle II.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°	130°	138°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	94,0
89,6	11,6	22,0	37,5	57,0	75,0	90,0	↓
70,6	7,5	17,0	35,0	57,5	80,0	93,0	
50,2	3,2	8,3	21,5	50,0	81,0	94,0	
30,1	—	2,0	5,0	22,0	51,0	55,5	
10,0	—	—	—	2,0	5,0	13,0	
H_2O	—	—	—	—	—	—	97,5

Aus der Tabelle geht hervor, daß auch hier wieder Maxima der Löslichkeit auftreten, die sich mit steigender Temperatur nach geringeren Alkoholkonzentrationen verschieben. Die Verhältnisse liegen hier ebenso wie bei Benzamid in Alkohol-Wasser-Gemischen. Allerdings fand sich insofern eine Abweichung, als bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen sich zwei Flüssigkeitsschichten ausbildeten, die bei höherer Temperatur eine klare Lösung gaben. So wurden in 30,1 proz. Alkohol bei einem Gehalt von 40,8 Proz. *p*-Acettoluid zwei Schichten beobachtet, die bei 98° ineinander übergingen. Die gleiche Erscheinung trat auf, bei höheren Konzentrationen und in 10 proz. Alkohol und reinem Wasser. Bei ganz hohen Konzentrationen des Stoffes aber verschwindet die Schichtung, der Lösungsprozeß verläuft normal, und bei den dem Schmelzpunkt des *p*-Acettoluids nahen Temperaturen gilt angenähert die Mischungsregel.

Tabelle III.

Benzamid in Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei 30°	50°	70°	90°	110°	120°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
79,2	15,5	28,5	47,5	69,0	87,5	↓
60,7	14,5	27,5	46,5	67,7	86,7	
38,0	12,0	22,5	40,0	63,0	84,5	93,5
19,9	6,5	14,0	28,0	55,0	81,5	92,0
CS_2	—	—	—	—	75,0	90,0

Die Figur stellt die Versuche dar.

Die Löslichkeit des Benzamids nimmt mit steigendem Schwefelkohlenstoffgehalt zuerst langsam ab bis zu einer Konzentration von etwa

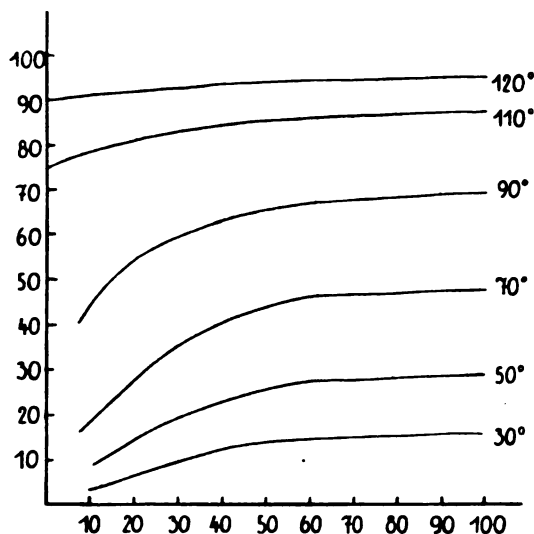


Fig. 2.

60 Proz. Alkohol, darauf schneller. Dieses beschleunigte Sinken tritt solange auf, als das Benzamid in dem reinen Schwefelkohlenstoff nicht oder nur ganz wenig löslich ist. Die Isotherme bei 120° berechnet sich nahezu nach der Mischungsregel.

Tabelle IV.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei						
	30°	50°	70°	90°	110°	130°	140°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	95,5
89,8	11,8	21,5	36,5	54,7	72,3	88,3	
70,5	14,0	23,5	37,5	55,5	72,0	87,4	↓
48,9	14,5	24,5	37,5	54,0	70,5	86,7	
30,3	12,5	21,5	34,5	51,5	68,0	85,5	94,0
10,0	5,0	11,5	23,5	41,5	61,5	82,0	92,5
CS_2	—	—	—	17,5	47,0	75,5	90,0

Aus der Tabelle ergibt sich, daß bei niederen Temperaturen eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff auftritt. Das Maximum wird bei Steigerung der Temperatur weniger ausgeprägt. Bei 140° nähern sich die Resultate der Mischungsregel.

Tabelle V.

Benzamid in Äthylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei					
	30°	50°	70°	90°	110°	120°
100,0	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
80,0	14,5	26,5	45,0	67,5	86,5	94,5
60,7	12,0	23,0	40,0	63,0	84,5	93,5
40,1	9,0	18,0	33,5	56,0	81,0	92,5
19,8	5,0	10,0	20,5	43,5	75,5	90,0
CCl_4	—	—	—	—	45,0	85,5

Die Löslichkeit des Benzamids nimmt beim Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zum Alkohol sofort ab. Ein Maximum ist nicht vorhanden. Bei 120° zeigt die Löslichkeitsisotherme nur noch eine ganz geringe Krümmung, es gilt sehr angenähert die Mischungsregel.

Tabelle VI.

p-Acettoluid in Äthylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen.

A	Löslichkeit bei						
	30°	50°	70°	90°	110°	130°	140°
100,0	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5	95,5
80,4	10,6	19,7	34,0	52,0	71,0	87,5	94,5
60,2	10,3	19,0	32,0	49,5	67,5	85,5	93,5
40,0	9,5	17,5	29,0	45,0	63,0	82,5	92,5
20,0	6,8	13,5	23,5	38,0	57,0	78,5	91,0
CCl_4	—	—	—	—	33,5	69,5	87,5

Bei niederer Temperatur nimmt die Löslichkeit des *p*-Acettoluids mit geringer werdendem Alkoholgehalt ab, bei 140° ist die Löslichkeitskurve ungefähr eine Gerade; es kommt also auch hier wieder angenähert das Mischungsgesetz in Frage.

Besprechung der Beobachtungen.

Aus den Untersuchungen läßt sich sofort die erste Frage beantworten: steht die Löslichkeitserhöhung mit der Dielektrizitätskonstante in direktem Zusammenhang? Es ist dies nicht der Fall, wie besonders deutlich das Acettoluid zeigt. Fügt man zu dem Alkohol Wasser, also einen Stoff mit größerer Dielektrizitätskonstante als Äthylalkohol, so tritt eine Steigerung der Löslichkeit auf; aber dasselbe geschieht, wenn man eine Flüssigkeit mit kleinerer Dielektrizitätskonstante hinzubringt. Wir müssen hieraus schließen, daß das Verhältnis der Dielektrizitätskonstante der zugesetzten Flüssigkeit zu der des ersten Lösungsmittels nicht die direkte Ursache der Erscheinung ist. In allen Fällen ist die Löslichkeit bei niederen Temperaturen größer als der Mischungsregel entspricht. Es bewirken somit die Zusätze eigentlich stets eine Löslichkeitserhöhung; diese ist aber nur in einzelnen Fällen so ausgeprägt, daß ein Maximum auftritt.

Weiter erkennt man aus den Kurven und Tabellen, daß die Anomalien bei hoher Temperatur verschwinden. Wenn wir also in die Nähe des Schmelzpunktes des zu lösenden Körpers kommen, wo das Kristallgitter schon stark gelockert ist und zu gleicher Zeit die Lösungsmittel auf einer hohen Temperatur sich befinden, läßt sich die Löslichkeit angenähert nach dem Mischungsgesetz berechnen. Es er-

hebt sich nun die Frage: rührt diese größere Regelmäßigkeit von den beiden Lösungsmitteln her, etwa dadurch, daß Verbindungen sich zwischen beiden nicht mehr bilden, oder der Zerfall der Doppelmoleküle so weit fortgeschritten ist, daß die Flüssigkeiten im wesentlichen aus Einfachmolekülen bestehen, oder ist die Ursache für das Verschwinden der Anomalien in dem festen Körper etwa dadurch, daß er weich wird und das Kristallgitter nicht mehr fest ist, zu suchen? Zugunsten der letzteren Auffassung spricht, daß F. W. Skirrow[1]) gefunden hat, daß sich die Löslichkeit des Kohlenoxyds in der Regel ziemlich annähernd additiv aus derjenigen der beiden Komponenten zusammensetzt. Vor allem gilt dies für Lösungen von Naphthalin, Nitrophenol, Anilin in Benzol und ähnlichen Flüssigkeiten, ferner für Alkohol mit Benzol, Chloroform und Aceton oder Chloroform mit Methylalkohol. Dagegen wurde für Essigsäure und Anilin eine sehr erhebliche Abweichung von dem additiven Verhalten beobachtet, desgleichen für Essigsäure und Benzol oder Chloroform, ferner für Schwefelkohlenstoff und Äthylendichlorid. Es wäre wichtig, diese letzteren Lösungen bei höherer Temperatur zu untersuchen, ob dann sich auch Gerade ergeben. Sollte dies der Fall sein, so würde man bei niederen Temperaturen die Abweichungen von der Geraden leicht erklären können. Bei höheren Temperaturen haben wir nur Einfachmoleküle, da die Mehrfachmoleküle zerfallen und die Verbindungen des gelösten Stoffes mit den Molekülen des Lösungsmittels (Hydrate, Alkoholate, Benzolate allgemein Solvate) sich zersetzen. In diesem Falle läßt sich die Löslichkeitsisotherme durch eine Gerade darstellen; alle Abweichungen hiervon müssen dann durch Dissoziation von Mehrfachmolekülen oder Bildung von Verbindungen erklärt werden. Hierüber ist im hiesigen Institut eine Arbeit im Gange.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist die Löslichkeit von Benzamid und *p*-Acettoluid in Alkohol-Wasser-, Alkohol-Schwefelkohlenstoff- und Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

2. Bei niederen Temperaturen bewirkt Wasserzusatz zu Alkohol eine Erhöhung der Löslichkeit von Benzamid und *p*-Acettoluid; es tritt ein ausgeprägtes Maximum auf. Dasselbe ist der Fall bei *p*-Acettoluid, wenn zu dem Alkohol Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird. Zusätze von Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff bewirken bei Benzamid in Alkohol eine Löslichkeitserniedrigung, ebenso Tetrachlorkohlenstoff zu *p*-Acettoluid. In allen diesen Fällen aber ist die Löslichkeit größer als der Mischungsregel entspricht. Es rufen somit die Zusätze eigentlich stets eine Löslichkeitserhöhung hervor; diese ist aber nur in einzelnen Fällen so ausgeprägt, daß ein Maximum in den Kurven auftritt.

3. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu der des Zusatzes und der Löslichkeitsänderung besteht nicht.

4. Bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der Substanz läßt sich die Löslichkeit in den angewandten Solventien angenähert nach der Mischungsregel berechnen.

Münster i. W., Physikalisches Institut, November 1924.

(Eingegangen 16. November 1924.)

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 139, 1903.

Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen.

Mitteilung I.

Von Edgar Wöhlisch.

A. Allgemeiner Teil.

I. Problemstellung.

Nach der Auffassung der kinetischen Gastheorie setzt sich der Raum, den ein Mol einer Flüssigkeit einnimmt, ihr molekulares Gesamtvolum V, zusammen aus dem von den Molekülen wirklich erfüllten Raum — dem temperaturunabhängigen molekularen Eigenvolum Φ — und dem den Molekülen für ihre Bewegung zur Verfügung stehenden mit der Temperatur variablen Raum, den wir als intermolekulares Volum $J = V - \Phi$ bezeichnen wollen[1]). Das Verhältnis zwischen dem molekularen Eigenvolum einer Verbindung und ihrem molekularen Gesamtvolum bezeichnen wir mit R. Lorenz[2]) als die Raumerfüllungszahl $\psi = \frac{\Phi}{V}$. Über die zum Teil sehr komplizierten Regeln, die das auf konstante

1) Die Bezeichnung „Covolum", an die man hier denken könnte, ist bereits für die Traubesche Große $V - b = V - 4\Phi$ vergeben.

2) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922.

Temperatur bezogene molekulare Gesamtvolum in seiner Abhängigkeit von der Struktur des organischen Moleküls befolgt, sind wir vor allem durch die neueren Untersuchungen H. Kauffmanns[1]) gut unterrichtet. Über die Strukturabhängigkeit des molekularen Eigenvolums, des auf konstante Temperatur bezogenen intermolekularen Volumens und der gleichfalls auf konstante Temperatur bezogenen Raumerfüllungszahl liegen dagegen bisher, soweit ich sehe, noch keine Untersuchungen vor. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhange eine kurze Untersuchung von W. Herz[2]) über „Molekeldurchmesser und Molekelgewicht". Dieser Autor berechnete nach einer von Lord Kelvin angegebenen Beziehung Molekeldurchmesser organischer Verbindungen aus Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und Siedepunktsvolum. Er kommt zu dem Ergebnis, daß in homologen Reihen der Molekeldurchmesser im allgemeinen zunimmt, und daß isomere Körper meist ungleiche Molekeldurchmesser aufweisen. Die Unterschiede sollen dabei um so größer sein, je verschiedener die Konstitution. Ein Versuch, Regeln für die Konstitutionsabhängigkeit des Molekeldurchmessers abzuleiten, wurde nicht gemacht. Dazu ist wohl das für diese Berechnungsart zur Verfügung stehende Zahlenmaterial vorerst noch zu klein.

Um nun die doch sicherlich zu erwartenden gesetzmäßigen Beziehungen des molekularen Eigenvolums zur Konstitution des Moleküls aufzudecken, werden in der vorliegenden Arbeit eine größere Anzahl verschiedener Formelausdrücke, die nach der Theorie ein Maß für das molekulare Eigenvolum abgeben, nebeneinander verwendet werden. Die Frage, wie weit zwischen diesen Ausdrücken bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Struktur des Moleküls Übereinstimmung herrsche, war ein Problem für sich.

Die Methode der Untersuchung ist die Vergleichung von Isomeren. Es ist wohl ohne weiteres einleuchtend, daß hierbei an die Leistungsfähigkeit der geprüften Formelausdrücke besonders hohe Anforderungen gestellt werden, da sich ja vielfach isomere Körper in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander unterscheiden. Die so geübte gegenseitige Kontrolle der verschiedenen Größen soll schließlich dazu führen, ein Kriterium für die mehr oder minder große Brauchbarkeit einer jeden von ihnen für die weiteren Zwecke der Untersuchung zu gewinnen.

Endlich und hauptsächlich soll in der vorliegenden Arbeit der Versuch gemacht werden, für die flüssigen organischen Verbindungen eine Verknüpfung der Raumerfüllungsfragen mit jenen Gesetzmäßigkeiten anzubahnen, die für die Konstitutionsabhängigkeit der intermolekularen Kräfte als sogenannte Siedepunktsregelmäßigkeiten seit langer Zeit bekannt sind. Diese Fragestellung drängt sich insbesondere beim Studium des Kauffmannschen Buches auf. Dieser Autor weist darauf hin, daß in zahlreichen, jedoch nicht in allen Fällen beim Vergleich isomerer Körper einem Absinken des Siedepunktes eine Zunahme des molekularen Gesamtvolums entspricht. Man kann leicht feststellen, daß zweifellos die Siedepunktsregelmäßigkeiten weit einfacher und übersichtlicher sind, als die von Kauffmann für die Konstitutionsabhängigkeit des molekularen Gesamtvolums aufgestellten Regeln. Kauffmann hat bewußt auf alle theoretischen Deutungen an dem großen Material seines Buches verzichtet. Wie mir scheint, sind nun die folgenden Überlegungen sehr naheliegend: Man kann bei isomeren Körpern die Höhe des Siedepunktes als ein Maß für die Größe der intermolekularen Attraktionskräfte ansehen, deshalb, weil gemäß einer allgemein gültigen Regel bei Isomeren die Verdampfungswärme stets um so größer ist, je höher der Siedepunkt liegt. Man sollte daher von vornherein annehmen, daß der den Molekülen zur Verfügung stehende freie Raum, also das Intermolekularvolum, bei zunehmender Größe der intermolekularen Kräfte eine Verkleinerung erfährt. Das Intermolekularvolum braucht nun aber durchaus nicht den stöchiometrischen Gesetzen, die für das molekulare Gesamtvolum Geltung haben, Folge zu leisten, da das Gesamtvolum ($V = \Phi + J$) ja eine komplexe Größe vorstellt. Es könnte nämlich beispielsweise eine durch einen bestimmten Struktureinfluß bewirkte Verkleinerung des Intermolekularvolums durch eine von demselben Struktureinfluß hervorgerufene Vergrößerung des molekularen Eigenvolums überkompensiert sein, so daß schließlich eine Vergrößerung des Gesamtvolums resultiert. Wir kommen somit auf einem ganz anderen Wege, als seinerzeit Kopp und Horstmann zu der alten Frage, ob denn überhaupt das auf konstante Temperatur bezogene Gesamtvolum eine rationelle Vergleichsgröße vorstelle. Darüber hinaus können wir vermuten, daß möglicherweise für das Intermolekularvolum ebenso wie für die Siedepunkte einfachere Beziehungen zur Konstitution des Moleküls bestehen werden, als dies für das komplexe Gesamtvolum der Fall ist.

1) H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physik. Eigensch. u. chem. Konstitution. Stuttgart 1920.
2) W. Herz, Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 373, 1915.

II. Die verwendeten Volumgrößen.

1. Das auf konstante Temperatur bezogene molekulare Gesamtvolum $V_t = \frac{M}{d_t}$, wobei M das Molekulargewicht, d_t die Dichte bei der Temperatur t^0 C bedeutet.

2. Das molekulare Siedepunktsvolum $V_s = \frac{M}{d_s}$, eine Volumgröße, die nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ein annäherndes relatives Maß des molekularen Eigenvolums abgeben soll. In konstitutiver Hinsicht hat man mit dem Siedepunktsvolum nicht viel anfangen können. Im allgemeinen wird wohl angenommen, daß Siedepunktsvolum und Gesamtvolum im wesentlichen dieselbe Konstitutionsabhängigkeit aufweisen. (Siehe hierzu S. 108 des Kauffmannschen Buches.)

Für unsere Zwecke haben wir nun bei einem Vergleich isomerer Körper drei verschiedene Fälle im Verhalten des Siedepunktsvolums grundsätzlich zu unterscheiden:

a) Die Differenz der Siedepunktsvolumina der Isomeren ist zwar kleiner, als die ihrer Gesamtvolumina, sie hat jedoch ihr Vorzeichen nicht gewechselt. In diesem Falle liefern uns die Siedepunktsvolumina keinen Aufschluß über die Konstitutionsabhängigkeit der molekularen Eigenvolumina, denn es ist denkbar, daß die letzteren in Wirklichkeit eine Umkehrung des Verhaltens der Gesamtvolumina aufweisen. Wir werden im folgenden mehrere Beispiele für das tatsächliche Vorkommen der hier erörterten Möglichkeit kennen lernen. Es soll in diesen Fällen von der „Inversionstendenz“ der Siedepunktsvolumina gesprochen werden. Der Grund für die falsche Wiedergabe der für die molekularen Eigenvolumina geltenden Beziehungen könnte darin zu suchen sein, daß die Siedepunkte nicht immer mit genügender Annäherung „übereinstimmende Temperaturen“ vorstellen.

b) Die Konstitutionsabhängigkeit der Siedepunktsvolumina bildet eine deutliche Umkehrung derjenigen der Gesamtvolumina; in diesem Falle werden wir wohl mit großer Wahrscheinlichkeit eine dem Sinne nach richtige Wiedergabe des Verhaltens der Eigenvolumina annehmen können.

c) Die Konstitutionsabhängigkeit der Siedepunktsvolumina hat den gleichen Sinn, wie die der Gesamtvolumina, es sind jedoch die Differenzen der beiden Isomeren bei den Siedepunkten im Gegensatz zu a) nicht kleiner, sondern sogar größer geworden. Auch in diesem Falle scheint mir die Richtigkeit der Wiedergabe der Beziehungen der Eigenvolumina durch die Siedepunktsvolumina sehr wahrscheinlich zu sein. Alle drei hier erörterten Fälle lassen sich durch Beispiele belegen.

3. Das molekulare Eigenvolum der van der Waalsschen Theorie. Die Volumkorrektionsgröße b der van der Waalsschen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

stellt nach der ursprünglichen Fassung der Theorie eine Konstante vor, die zu dem Eigenvolum Φ der Moleküle in der Beziehung

$$b = 4\,\Phi$$

steht. Die Größe b erhält man aus der kritischen Temperatur T_k und dem kritischen Druck p_k gemäß der Beziehung

$$b = \frac{R}{8} \cdot \frac{T_k}{p_k},$$

so daß sich für Φ ergibt:

$$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}.$$

Die solcherweise berechneten Φ-Werte sind in dieser Arbeit verwendet worden. Hierzu noch einige Bemerkungen: da die ursprüngliche van der Waalssche Annahme der Konstanz von a und b den wirklichen Verhältnissen nicht genügend gerecht wird, so hatte bereits dieser Forscher selbst seine Theorie für den Fall der Volumabhängigkeit von b erweitert. Noch weiter ausgebaut und verallgemeinert wurde sodann die Theorie durch I. I. van Laar[1]). Nach diesem Autor findet man für das molekulare Eigenvolum den Wert:

$$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}(1 + 0{,}00043\, T_k).$$

Da die Größe T_k sich in dem in der Klammer enthaltenen Korrektionsgliede ebenfalls nur im Zähler vorfindet, so müssen bei Verwendung des van Laarschen Wertes für Φ dieselben Gesetzmäßigkeiten resultieren, wie für den einfacheren van der Waalsschen Ausdruck, wodurch sich dessen Benutzung in dieser Arbeit rechtfertigt. Nur Φ-Werte ein- und desselben Autors dürfen miteinander verglichen werden, da die von den verschiedenen Autoren bestimmten T_k- und p_k-Werte untereinander nicht unerheblich differieren.

Mit Hilfe der van der Waalsschen Φ-Werte wurden sodann die Werte des auf konstante Temperatur bezogenen Intermolekularvolums

$$J_t = V_t - \Phi,$$

1) Siehe hierzu den von I. I. van Laar stammenden Abschnitt „Raumerfüllung und Zustandsgleichung“ in dem bereits erwähnten Buche von R. Lorenz.

und endlich die ebenfalls auf konstante Temperatur bezogene R. Lorenzsche Raumerfüllungszahl

$$\psi_t = \frac{\Phi}{V_t}$$

berechnet. J_t und ψ_t verlangen gesonderte Besprechung, da sie einander aus mathematischen Gründen nicht immer parallel zu gehen brauchen.

4. Das kritische Molekularvolum $V_k = \frac{M}{d_k}$. Da nach van der Waals gelten soll:

$$b = 4\,\Phi = {}^1/_3\,V_k,$$

so muß das kritische Volum ebenfalls ein relatives Maß des von den Molekülen wirklich erfüllten Raumes abgeben.

Die kritische Dichte d_k kann direkt oder extrapolatorisch bestimmt werden. Von den in dieser Arbeit benutzten d_k-Werten basieren die von Nadejdine auf direkter Bestimmung mittels des Differentialdensimeters dieses Autors, während die Daten von Young nach der Cailletet-Mathiasschen Regel von der geraden Mittellinie extrapoliert sind. Wie bei den Φ-Werten, so ist auch bei den kritischen Volumina nur ein Vergleich der von ein- und demselben Autor bestimmten Daten zulässig. Die den hier hier verwendeten Φ- und V_k-Werten zugrunde liegenden kritischen Daten finden sich in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth.

5. Das aus der inneren Reibung der Substanzen im Dampfzustande nach der kinetischen Gastheorie von Clausius und Maxwell zu berechnende molekulare Eigenvolum.

Als praktisches Maß des molekularen Eigenvolums wird der in Quadratzentimetern gemessene Gesamtquerschnitt Q_t aller in 1 ccm Gas bei der Temperatur t^0 C und 1 Atm. Druck enthaltenen Moleküle benutzt. Q_t ist umgekehrt proportional der mittleren freien Weglänge l_t:

$$Q_t = \frac{1{,}31}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{l_t}.$$

Die freie Weglänge erhält man aus dem Reibungskoeffizienten η_t und der aus dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgenden mittleren molekularen Geschwindigkeit c_t nach der Beziehung:

$$l_t = \frac{\eta_t \cdot c_t}{0{,}31} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{1}{1013250}.$$

Die Größe c_t endlich berechnet sich aus dem Molekulargewicht, der absoluten Temperatur und der Gaskonstante zu:

$$c_t = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{RT}{M}}.$$

Zur Umrechnung der η-Werte von der Beobachtungstemperatur auf die Vergleichstemperatur — gewählt ist 0^0 C — dient die Formel

$$\eta_0 = \eta_t \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}5}.$$

Die nach diesen Formeln berechneten Q-Werte sind nun nicht, wie man dies für das molekulare Eigenvolum bzw. für den Molekülquerschnitt annehmen sollte, von der Temperatur unabhängig, vielmehr erhält man mit steigender Temperatur abnehmende Werte. Zu konstanten Werten ist Reinganum[1]), auf den wichtigen Untersuchungen von Sutherland[2]) fußend, dadurch gelangt, daß er die freie Weglänge als Temperaturfunktion einführte. Er gelangt so zu dem Ausdruck:

$$Q = \frac{K \cdot N \cdot m \cdot c}{\eta \cdot \sqrt{2} \cdot e^{\frac{a}{T}}}.$$

Hier bedeutet N die Avogadrosche Zahl, m die Masse des Moleküls, K die Boltzmannsche Konstante, und a eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante, die sich aus zwei bei verschiedenen Temperaturen gemessesen η-Werten berechnen läßt. Es ist sehr zu bedauern, daß sich die der Clausius-Maxwellschen weit überlegene Reinganumsche Formel für unsere Zwecke nicht verwenden läßt, da sich unter den Substanzen, bei denen η-Werte für zwei verschiedene Temperaturen ermittelt worden sind, mit Ausnahme von drei Estern keine Isomeren vorfinden. Gerade die metameren Ester aber stellen ein für unsere Zwecke, wie wir im Verlaufe der Arbeit noch sehen werden, besonders ungeeignetes Vergleichsmaterial vor.

Da die hier verwendeten Clausius-Maxwellschen Q-Werte nun temperaturvariabel sind, so ist noch die Frage zu erörtern, ob man in diesem Falle gleiche oder übereinstimmende Temperaturen als vergleichbar anzusehen hat. Wie mir scheint, ist die Wahl übereinstimmender Temperaturen nur dann angezeigt, wenn es gilt, aus einem direkt meßbaren Volum auf ein nicht direkt meßbares, eben das Eigenvolum, zu schließen, weil dieses nach der Theorie nur bei übereinstimmenden Temperaturen in einem bestimmten, für alle Stoffe gleichen Verhältnis zu dem meßbaren Volum stehen soll. Die Anwendung übereinstimmender Temperaturen scheint mir dagegen ihren Sinn zu verlieren, wenn die Ermittelung des Eigenvolums nicht aus Volumdaten, sondern wie im vorlie-

1) Reinganum, Phys. Zeitschr. 2, 242, 1901; Derselbe, Ann. d. Phys. [4] 10, 334, 1903.
2) Sutherland, Phil. Mag. [5] 36, 507, 1893.

genden Falle aus einer ganz andern physikalischen Größe, der inneren Reibung im Dampfzustande, geschieht. Hier scheint vielmehr der Vergleich bei konstanten Temperaturen am Platze zu sein. Aus diesen Erwägungen heraus sind wohl auch die neueren Versuche über die innere Reibung von Pedersen[1]) bei konstanter Temperatur vorgenommen worden. Auch die von Valentiner herrührende Zusammenstellung der aus der inneren Reibung berechneten Molekülgrößen in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen bezieht sich auf konstante Temperatur. Ausschlaggebend dürfte die Erfahrung sein, und diese zeigte, wie hier im voraus bemerkt sein soll, daß bei Verwendung gleicher Temperaturen die Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Q-Werte am deutlichsten und in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der Φ-Werte zum Ausdruck gelangen.

Die meisten der hier verwendeten Q_0-Werte finden sich in den Landolt-Börnstein-Rothschen Tabellen; einige fehlende habe ich aus der Originalliteratur nach den besprochenen Formeln berechnet.

6. Aus den Diffusionskoeffizienten der Dämpfe berechnete Eigenvolumina bzw. Molekülquerschnitte.

An den Dämpfen organischer Flüssigkeiten hat Winkelmann[2]) Diffusionskoeffizienten bestimmt und daraus Molekülquerschnitte berechnet. Die Winkelmannschen Daten können nicht als sehr zuverlässig gelten und sind daher für unsere Zwecke im allgemeinen wenig geeignet. Ich habe deshalb nur die drei Winkelmannschen Q_0-Werte der Tabelle II verwendet. In diesem Falle ist nämlich die Differenz zwischen den betreffenden Alkoholen und dem isomeren Äther so groß, daß sie mit einiger Wahrscheinlichkeit außerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte, wodurch sich wohl die Heranziehung der Daten rechtfertigt.

7. Die Molekularrefraktion

$$\mathfrak{M} = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Diese soll bekanntlich nach der Theorie der Dielektrika von Clausius und Mosotti ebenfalls ein Maß des molekularen Eigenvolums abgeben. Verwendet wurden die auf die D-Linie bezogenen Daten.

8. Molekeldurchmesser nach W. Thomson. Nach diesem Forscher[3]) lassen sich Molekeldurchmesser ϱ aus der Verdampfungswärme L, der Oberflächenspannung γ und dem Gesamtvolum V berechnen gemäß der Beziehung

$$\varrho = \frac{3V\gamma}{L}.$$

In Ostwalds Lehrbuch der allg. Chemie II. Aufl. I. S. 541 wird eine kurze Ableitung dieser Beziehung gegeben mit dem einzigen Unterschied, daß die Gleichung den Faktor 2 statt 3 enthält. In dieser Form hat sie W. Herz[1]) zur Berechnung des Molekeldurchmessers organischer Flüssigkeiten benutzt, wobei sämtliche Größen auf den Siedepunkt bezogen sind. Es soll hier nicht erörtert werden, ob diese Berechnungsart der für konstante Temperatur vorzuziehen ist, schon deshalb, weil zu einer Berechnung bei anderen Temperaturen einstweilen nicht genügend Zahlenmaterial vorzuliegen scheint, also die Herzsche Berechnungsweise die einzig mögliche ist. Ich habe die hier verwendeten Daten mit Ausnahme des neu berechneten ϱ-Wertes für den Äthyläther der Herzschen Arbeit entnommen.

B. Spezieller Teil.

I. Säuren und Ester.

Vergleicht man die auf konstante Temperatur bezogenen molekularen Gesamtvolumina der Säuren mit denen der isomeren Ester — siehe Tabelle I —, so findet man stets den weit höheren V_0-Wert bei dem Ester, während dagegen bei den Siedepunkten immer die Säure einen deutlichen Überschuß aufweist.

Wir haben hier also den Fall b) aus Abschnitt II, 2 des allgemeinen Teils vor uns, nämlich die deutliche Inversion der Volumbeziehungen beim Siedepunkt gegenüber denen bei konstanter Temperatur, und zwar sind die Unterschiede der Siedepunktsvolumina von Säure und Ester so groß, daß wir den Säuren wohl daraufhin mit Sicherheit das größere Eigenvolum werden zusprechen können.

Einen Vergleich der Φ- und V_k-Werte von Säuren und Estern können wir leider nicht durchführen, weil sich Daten, die von ein- und demselben Untersucher bestimmt sind, nur für die Essigsäure und das ihr isomere Methylformiat vorfinden: von der Essigsäure ist aber bekannt, daß sie auch bei der kritischen Temperatur noch zum Teil assoziiert ist, weshalb überhaupt nicht von einer bestimmten Größe des Moleküls gesprochen werden kann. Wir sehen daher von einem Vergleich dieser beiden Isomeren ab.

1) Pedersen, Phys. Rev. 25, 225, 1907.
2) Winkelmann, Wied. Ann. 23, 203, 1884.
3) Lord Kelvin, Treatise on Natur. Phil., II, 498, 1883.

1) loc. cit.

Tabelle I.

C-Gehalt	Substanz	Sp.	V_0	V_S	Q_0	M_D	ϱ
C_3	Propionsäure	141°	73,1	86,1	92500	17,68	$0{,}63 \cdot 10^{-8}$
	Methylazetat	57°	77,3	83,4	57948	17,65	$0{,}94 \cdot 10^{-8}$
	Äthylformiat	55°	79,0	84,7	55600	17,82	
C_4	n-Buttersäure	162°	90,1	108,6	111700	22,20	$0{,}72 \cdot 10^{-8}$
	Methylpropionat	80°	93,8	104,6	70500	22,13	$1{,}04 \cdot 10^{-8}$
	Äthylazetat	78°	95,3	106,1	69026	22,25	
	Propylformiat	81°	94,8	106,2	66900	22,36	
C_5	n-Valeriansäure	185°	106,7	130,3	120100		
	Propylazetat	102°	112,3	128,5	78001		
	Methylbutyrat	102°	111,0	126,9	78900		
	i-Butylformiat	98°	115,3		71686		

Die aus der inneren Reibung der Dämpfe nach den Beobachtungen von L. Meyer und O. Schumann[1]) berechneten Q_0-Werte bestätigen durchgehend in schönster Weise unsern beim Vergleich der Siedepunktsvolumina erhaltenen Schluß, denn die Säuren haben sämtlich einen erheblich höheren Q_0-Wert, als die isomeren Ester. Dagegen weisen die Thomsonschen ϱ-Werte einen deutlichen Parallelismus mit den Gesamtvolumina auf.

Die hier zum ersten Male beobachtete Erscheinung, daß die Beziehungen zwischen Konstitution und molekularem Eigenvolum eine genaue Umkehrung derjenigen zwischen Konstitution und molekularem Gesamtvolum bilden, ist, wie wir sehen werden, ein sehr häufiges Vorkommnis, das allerdings nur in dem Falle der Isomerie Säure-Ester bereits durch das Verhalten der Siedepunktsvolumina mit Regelmäßigkeit richtig zur Darstellung gebracht wird.

Bei der Molekularrefraktion finden wir praktische Gleichheit der Säure- und Esterwerte, wie denn überhaupt diese Größe, im Vergleich zu den andern hier benutzten Volumgrößen, sich durch besonders geringe Empfindlichkeit gegen konstitutive Einflüsse auszeichnet.

Unsere Art der Vergleichung zeigt, daß die Traubeschen Annahmen über die Konstitutionsabhängigkeit des molekularen Eigenvolums den Tatsachen nicht gerecht werden. Da das molekulare Lösungsvolum, aus dem Traube[2]) seine Atom- bzw. Molekularvolumina berechnet, stets parallel mit dem Gesamtvolum geht, so kommt dieser Autor zu dem Schluß, die Ester müßten ein größeres Eigenvolum aufweisen, als die Säuren. Demgemäß berechnet Traube für den Estersauerstoff eine größere Atomkonstante als für den Sauerstoff des Hydroxyls in $COOH$.

Zahlenangaben für Intermolekularvolum und Raumerfüllungszahl können wir wegen des Fehlens von Φ-Werten nicht machen, doch folgt aus dem Verhalten der Siedepunktsvolumina und der Q_0-Werte ohne weiteres, daß die Säuren kleineres Intermolekularvolum und größere Raumerfüllung aufweisen müssen, als die isomeren Ester, was mit dem Verhalten der Siedepunkte in Übereinstimmung steht.

II. Alkohole und Äther.

Derselbe Konstitutionsunterschied wie zwischen Säure und Ester besteht zwischen Alkohol und Äther. Es ist daher die Annahme naheliegend, daß sich die strukturelle Analogie auch in einem gleichsinnigen Verhalten der Volumbeziehungen der beiden Isomeriepaare ausdrücken wird. Diese Annahme wird indes enttäuscht, wenn man sich lediglich auf einen Vergleich der in der Lehre von der Raumbeanspruchung der Körper bisher gebräuchlichen Volumdaten beschränkt.

In der Tabelle sind, um einen strengen Vergleich durchführen zu können, nur unverzweigte Körper aufgenommen.

Wir finden nun, wie aus Rubrik V_0 ersichtlich, nur bei konstanter Temperatur das erwartete Verhalten, einen erheblichen Volumüberschuß des Äthers über den Alkohol. Wir vermissen dagegen die Umkehrung bei den Siedepunkten und konstatieren nur eine starke Annäherung des Siedepunktsvolums der Alkohole an das der isomeren Äther, ein ziemlich unbefriedigendes Ergebnis. Wie mir scheint, zeigt sich in diesem Fall deutlich die Überlegenheit der neuen Betrachtungsweise unter Heranziehung der von der kinetischen Gas-

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. **13**, 1, 1881.

2) J. Traube, Lieb. Ann. **290**, 43, 1895. Zusammenfassende Darstellung.

Tabelle II.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	M_D	ϱ	J_0	ψ_0
n-Propylalkohol	97°	73,3	81,5	24,9		17,52		48,4	0,339
Methyläthyläther	11°	82,9	84,0	23,9		18,12		59,0	0,288
n-Butylalkohol	117°	90,0	101,9		108000	22,13	$0{,}74 \cdot 10^{-8}$		
Diäthyläther	35°	100,6	106,5		89700	22,41	$1{,}19 \cdot 10^{-8}$		

theorie gelieferten Volumdaten; es findet sich nämlich bei den Φ-Werten (Beobachter Nadejdine) tatsächlich die erwartete Inversion. Das an den Φ-Werten der 3-Kohlenstoffreihe erhaltene Resultat wird bestätigt durch die Q_0-Werte der 4-Kohlenstoffreihe; die Daten sind, wie erwähnt, von Winkelmann aus seinen Diffusionsbeobachtungen berechnet.

Die Molekularrefraktion zeigt ein ziemlich deutliches Parallelgehen mit den V_0-Werten, ebenso die Thomsonschen ϱ-Werte, wie schon im vorigen Isomeriefall.

Das Verhalten der Siedepunktsvolumina entspricht dem, was wir oben als „Inversionstendenz" bezeichnet hatten.

Intermolekularvolum J_0 und Raumerfüllungszahl ψ_0 entsprechen den aus der Lage der Siedepunkte folgenden Erwartungen. Hierzu ist noch zu bemerken, daß die ψ-Werte bei den Alkoholen höchstwahrscheinlich als Minimalwerte aufzufassen sind, da diese Körperklasse ja, ebenso wie die Säuren, assoziierte Moleküle enthält. Auf diese Frage soll ausführlich erst in einer späteren Mitteilung, die sich mit den Beziehungen der Raumerfüllung zur inneren Reibung der Flüssigkeiten befaßt, eingegangen werden.

III. Metamere Ester.

Hatten wir es in den ersten beiden erörterten Isomeriefällen mit sehr groben strukturellen Differenzen zu tun, so sind im Gegenteil die metameren Ester Körper, die einander hinsichtlich der Konstitution besonders nahe stehen. Diese nahe Verwandtschaft äußert sich denn auch in der weitgehenden Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, wie schon ein Vergleich der Siedepunkte zeigt. Diese sind bei den metameren Estern fast identisch — es handelt sich meist um Differenzen von nur zwei bis drei Grad. Bedenkt man nun, daß die Φ- und Q_0-Werte, die uns hier besonders interessieren, nur mit einem verhältnismäßig geringen Grade von Genauigkeit zu bestimmen sind, so wird man sich darüber klar sein, daß man es in den Estern mit einem für unsere Zwecke besonders ungeeigneten Material zu tun hat, und daß hier der Auffindung von Gesetzmäßigkeiten erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen.

Mit den Q_0-Werten sind wir besonders schlecht daran, da hier, wie sich beim Studium der Kettenisomerie ergibt (vgl. die folgende Mitteilung), zweifellos einige Fehlbestimmungen vorliegen. Die meisten der Q_0-Werte sind nach Meyer und Schumann berechnet, außerdem liegen einige Daten von Schumann[1]) vor, die aber nur untereinander vergleichbar sind, da sie gegenüber denen von Meyer und Schumann einen erheblichen systematischen Mehrbetrag aufweisen. Besser steht es mit den Φ-Werten, die wieder nach Young und Nadejdine berechnet sind. Für mehrere Körper sind Bestimmungen von beiden Autoren vorhanden, die mit einer Ausnahme ein gleichsinniges Verhalten aufweisen. Die Φ-Werte Youngs sind stets die größeren, während der höhere V_k-Wert sich stets bei Nadejdine vorfindet.

Aus der Vergleichung des aus 12 Estern bestehenden Materials scheint mir das eine mit einiger Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß die Φ- und die Q_0-Werte auch bei den Estern wenigstens in großen Zügen dieselben Gesetzmäßigkeiten befolgen. Schon wesentlich verworrener ist das Verhalten der kritischen Volumina und der Siedepunktsvolumina.

Das Intermolekularvolum läßt regelmäßige Beziehungen zu den Siedepunkten ebensowenig erkennen, wie das Gesamtvolum. Die Raumerfüllungszahl steigt in der homologen Reihe an. Im ganzen ist, wie kaum anders zu erwarten, das Ergebnis der Volumvergleichung bei den metameren Estern wenig befriedigend.

1) Schumann, Wied. Ann. **23**, 353, 1884.

Würzburg, Physiologisches Institut der Universität.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Versuch einer theoretischen Stöchiometrie der Raumerfüllung und der intermolekularen Kräfte flüssiger organischer Verbindungen.

(Mitteilung II.)

Von Edgar Wöhlisch.

Zum besseren Verständnis des Folgenden müssen hier vorerst kurz die bereits eingangs der ersten Mitteilung erwähnten Beziehungen der Siedepunkte zu dem Gesamtvolum sowie der Einfluß der Stellungsisomerie auf diese beiden Größen erörtert werden.

Die Siedepunktsregelmäßigkeiten sind hier sehr einfach und übersichtlich: Es hat nämlich stets die Verbindung mit unverzweigter Kette den höchsten Siedepunkt von allen Isomeren. Jede Aufgabelung der Kette bewirkt also eine Abnahme der intermolekularen Kräfte. Besonders wirksam indes sind solche Verzweigungen der Kette, bei denen eine Aufgabelung in Methylgruppen oder, wie Kauffmann sagt, eine Häufung von Methylgruppen an einem C-Atom stattfindet, so daß es zur Bildung einer Isopropylgruppe $-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ oder einer Tertiärbutylgruppe $-C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}{}_{CH_3}$ kommt. Aber nicht nur die Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen an einem C-Atom drückt den Siedepunkt herab, sondern ebenso die Häufung von Halogenatomen, wofür sich einige Beispiele im Abschnitt VI der vorliegenden Mitteilung finden.

Wesentlich komplizierter sind die stöchiometrischen Gesetze für das molekulare Gesamtvolum. Wie in der ersten Mitteilung bereits erwähnt, hat vor allem Kauffmann darauf aufmerksam gemacht, daß bei Isomeren sehr häufig einer Erniedrigung des Siedepunktes eine Erhöhung des Gesamtvolums entspricht. Wir hatten als sehr instruktive Beispiele hierfür das Verhalten der Isomerien Säure-Ester und Alkohol-Äther kennen gelernt. Beim Studium der Kettenverzweigung finden wir nun einige wichtige Ausnahmen von dieser Kauffmannschen „Volum-Siedepunktsregel", wie sie im folgenden kurz genannt sein soll. Da nämlich nur solche Verzweigungen, bei denen eine Häufung von Methylen erfolgt, zu einer Vergrößerung des molekularen Gesamtvolums führen, die andern Verzweigungen jedoch im Gegenteil eine Abnahme des Gesamtvolums gegenüber der normalen Verbindung bewirken, so wird die Volum-Siedepunktsregel durchbrochen, denn die Aufgabelung der Kette ohne Bildung von Methylgruppen hat sowohl eine Abnahme des Siedepunkts als auch des Gesamtvolums zur Folge. Besonders instruktive Beispiele finden sich auf S. 40 u. 154 des Kauffmannschen Buches zusammengestellt. Die Fähigkeit der Methylgruppe, bei gehäuftem Auftreten an einem C-Atom eine Vergrößerung des Gesamtvolums zu bewirken, bezeichnet Kauffmann als „Eurogenie". Man kann also kurz sagen: jede Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen bewirkt eine Depression der Siedepunkte, indes nur die Häufung von Methylgruppen wirkt eurogen. Die Sachlage kompliziert sich nun aber noch weiter dadurch, daß auch die Methylhäufung nicht stets zu einer Vergrößerung des Gesamtvolums führt, sondern bisweilen, wie wir noch sehen werden, auch entgegengesetzt wirken kann[1]).

Kauffmann sieht nun in den Fällen, wo die Volum-Siedepunktsregel zutrifft, trotz der vorhandenen Ausnahmen die Erniedrigung des Siedepunktes und die gleichzeitige Vergrößerung des Gesamtvolums zweifellos mit Recht als „Auswirkungen derselben Ursache" an (S. 152). Die bisher nicht gedeuteten Ausnahmen aber müssen uns im Verein mit den Überlegungen aus Abschnitt A, I der ersten Mitteilung auf den Gedanken bringen, daß möglicherweise das Gesamtvolum gar nicht die richtige Größe für derartige Vergleiche mit den Siedepunktsregelmäßigkeiten abgibt, und daß vielleicht die Fälle der Geltung der Kauffmannschen Volum-Siedepunktsregel nur als spezielle Fälle einer allgemeineren Regel anzusehen sind. Als möglicherweise richtige Vergleichsgröße hatten wir bereits in der ersten Mitteilung das Intermolekularvolum $J_t = V_t - \Phi$ vermutet.

I. Kettenisometrie bei Kohlenwasserstoffen.

Die Tabelle I bringt eine Zusammenstellung der vorhandenen Daten. Φ und V_k sind nach Young berechnet. Wir wollen die vier Isomeriefälle gesondert besprechen, da jeder seine Eigenheiten aufweist.

Die Werte für die Molekularrefraktion haben wir in diese Mitteilung nicht aufgenommen, da hinreichend bekannt ist, daß die Verzweigung der Kette auf diese Größe keinen Einfluß hat.

Das n-Pentan und i-Pentan zeigen in sämtlichen Rubriken ein völlig typisches Verhalten, das wir noch des öfteren wiederfinden werden. In der Rubrik V_0 erkennen wir die eurogene Wirkung der Isopropylgruppe an dem höheren Wert des i-Pentans. In der Rubrik V_S hat ein

1) Ganz analoge Gesetzmäßigkeiten wurden von Eisenlohr u. Wöhlisch für das Verhalten des Brechungsindex in einer Untersuchung über den Eisenlohrschen molekularen Brechungskoeffizienten aufgefunden (Ber. 53, 1746. 1920).

Tabelle I.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	J_0	ψ_0
n-Pentan	37°	111,8	118,4	310,5	35,7	76,1	0,318
i-Pentan $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	31°	112,8	118,6	307,8	35,1	77,7	0,311
	Δ	− 1,0	− 0,2	+ 2,7	+ 0,6	− 1,6	
n-Hexan	68°	127,2	140,2	367,5	43,0	84,2	0,338
Di-i-propyl $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot CH<\frac{CH_3}{CH_3}$	58°	126,7	137,5	357,3	40,8	85,9	0,322
	Δ	+ 0,5	+ 2,7	+ 10,2	+ 2,2	− 1,7	
n-Heptan	98°	143,0	162,8				
i-Heptan $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	90°	143,7	162,0				
	Δ	− 0,7	+ 0,8				
n-Oktan	125°	158,6	186,3	490,2	57,9	100,7	0,365
Di-i-butyl $\frac{CH_3}{CH_3}>CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH<\frac{CH_3}{CH_3}$	109°	160,3	184,8	482,4	56,2	104,2	0,350
	Δ	− 1,7	+ 1,5	+ 7,8	+ 1,7	− 3,5	

weitgehender Ausgleich der Volumunterschiede der beiden Isomeren stattgefunden, ohne daß es jedoch schon zu einer Umkehrung des Vorzeichens der Differenz gekommen wäre. Es ist die uns aus der ersten Mitteilung her bereits bekannte „Inversionstendenz“ der Siedepunktsvolumina, wie ein Blick auf die Rubriken V_k und Φ zeigt, in denen sich übereinstimmend der höhere Volumwert bei der unverzweigten Verbindung vorfindet. Dies entspricht der, wie wir noch sehen werden, allgemeinen Regel, daß Methylhäufung an einem C-Atom das molekulare Eigenvolum verkleinert. Die Rubrik J_0 zeigt den zu erwartenden Parallelismus mit V_0 und gemäß der Rubrik ψ_0 zeigt der höher siedende Körper auch die höhere Raumerfüllungszahl.

In der folgenden Horizontalspalte weist das Di-i-propyl ein sehr eigenartiges Verhalten auf: während in der Rubrik V_0 wegen der beiden Isopropylgruppen ein höherer Wert als beim n-Hexan zu erwarten wäre, ist das Gegenteil der Fall. Der Körper macht also eine Ausnahme von der Kauffmannschen Eurogenieregel und ferner von der Volum-Siedepunktsregel. Kauffmann hat es wahrscheinlich gemacht, daß dies paradoxe Verhalten bedingt ist durch die benachbarte Stellung der beiden C-Atome, von denen die Verzweigung der Kette ausgeht, da auch andere Körper mit gleicher Verzweigungsart sich ähnlich verhalten (vgl. S. 39 u. 41 des Kauffmannschen Buches). Die Siedepunktsvolumina weisen einen im gleichen Sinne liegenden aber weit deutlicheren Unterschied auf, und wenn wir gemäß den Erörterungen aus Abschnitt II, 2, Fall c des allgemeinen Teils der ersten Mitteilung hieraus den Schluß ziehen, daß deshalb im vorliegenden Beispiel die Siedepunktsvolumina das Verhalten der Eigenvolumina richtig wiedergeben, so findet sich das an den V_k-Werten und den Φ-Werten aufs schönste bestätigt. Sehr bemerkenswert ist nun zunächst, daß bezüglich des Verhaltens der molekularen Eigenvolumina das Di-i-propyl durchaus keine Ausnahmestellung einnimmt, denn die zweifache Isopropylgruppe wirkt hier, wie zu erwarten, stärker deprimierend als die einfache des i-Pentans. Besonders wichtig in theoretischer Beziehung aber ist die Rubrik J_0. Es zeigt sich hier, daß das Di-i-propyl trotz seines kleineren Gesamtvolums das größere Intermolekularvolum aufweist, als sein unverzweigtes Isomer. Die Intermolekularvolumina geben also tatsächlich ein richtiges Bild von den aus den Siedepunkten zu folgernden stöchiometrischen Beziehungen der intermolekularen Kräfte, auch wenn die Gesamtvolumina in dieser Hinsicht versagen. Unsere Erwartung, daß sich bei Verwendung der Intermolekular-

Tabelle II.

Substanz	Sp.	V_t	V_S	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	ϱ	J_0	ψ_0
1. n-Propylalkohol	97°	73,3 (0°)	81,5	24,9	66400	$0{,}69 \cdot 10^{-8}$	48,4	0,340
2. i-Propylalkohol	83°	75,2 (0°)	82,0	24,0	54800	$0{,}69 \cdot 10^{-8}$	51,2	0,319
	Δ	− 1,9	− 0,5	+ 0,9	+ 11600	·	− 2,8	
1. n-Butylalkohol	117°	91,6 (20°)	101,9		79100	$0{,}74 \cdot 10^{-8}$		
2. i-Butylalkohol	107°	92,4 (20°)	102,0		75700	$0{,}75 \cdot 10^{-8}$		
3. tert. Butylalkohol	83°	94,3 (20°)	102,4		61700			
	Δ 1—2	− 0,8	− 0,1		+ 3400			
	Δ 2—3	− 1,9	− 0,4		+ 14000			
1. i-Amylalkohol	132°	106,8 (0°)	123,0					
2. tert. Amylalkohol	103°	106,3 (0°)	121,5					
	Δ	+ 0,5	+ 1,5					

volumina als Vergleichsgröße einfachere Gesetzmäßigkeiten ergeben würden, als sie für die Gesamtvolumina gelten, findet sich also am Verhalten der beiden Hexane voll bestätigt. Auch die Raumerfüllungszahlen verhalten sich normal, da wieder der höher siedende Körper den größeren Wert aufweist.

Die beiden Heptane verhalten sich in der Rubrik V_0 wie die Pentane. Bei den Siedepunkten ist die Inversion bereits eingetreten, und es kann somit kein Zweifel sein, daß die beiden Isomeren auch bezüglich ihrer Eigenvolumina sowie bezüglich J_0 und ψ_0, über die keine Daten vorliegen, den allgemeinen Regeln folgen werden.

Ein Vergleich der Heptane mit den Pentanen zeigt uns besonders deutlich die Aussichtslosigkeit der früheren Bestrebungen, gesetzmäßige Beziehungen für die Siedepunktsvolumina aufzustellen; obwohl das molekulare Gesamtvolum sowohl wie das Eigenvolum bei beiden Isomeriepaaren eine streng gesetzmäßige Konstitutionsabhängigkeit aufweisen, hat bei den Siedepunkten bald das normale, bald das verzweigte Isomer den höheren Wert, je nachdem, ob die Inversion der Volumbeziehungen bereits eingetreten ist oder nicht.

Die beiden Oktane endlich verhalten sich in jeder Hinsicht normal. Sie ermöglichen, wie mir scheint, eine weitere Klärung der paradoxen Beziehungen bei den Gesamtvolumina der beiden Hexane. Auch das Di-i-butyl trägt ja zwei Isopropylgruppen, wie das Di-i-propyl, dennoch ist die Differenz der Φ-Werte bei den Hexanen weit größer, als bei den beiden Oktanen. Dies ist ganz offenbar eine Folge davon, daß im Molekül des Di-i-propyls die vier Methyle einander sehr viel näher stehen, als im Di-i-butyl. Dichtere Methylhäufung bewirkt plausiblerweise auch bei gleicher Gesamtzahl der vorhandenen Methylgruppen eine stärkere Abnahme des molekularen Eigenvolums, als weniger dichte Methylhäufung. Beim Di-i-propyl wird nun durch die besonders starke Abnahme des Eigenvolums die Vergrößerung des Intermolekularvolums überkompensiert, so daß eine Verkleinerung des Gesamtvolums bei diesem Körper resultiert.

Die von Kauffmann bemerkte scheinbare Ausnahmestellung des Di-i-propyls erklärt sich also nach unserer Betrachtungsweise durch Interferenz der für das Eigenvolum und der für das Intermolekularvolum geltenden, an sich sehr einfachen, aber zueinander inversen, Gesetzmäßigkeiten. Bei richtiger Wahl der Vergleichsgrößen scheinen sich also die bisher vorhandenen Unstimmigkeiten in der Lehre von der Raumbeanspruchung der organischen Flüssigkeiten beseitigen zu lassen.

Ausdrücklich sei noch darauf hingewiesen, daß die von Young extrapolatorisch bestimmten V_k-Werte in allen drei Isomeriefällen ein vollständiges Parallelgehen mit den Φ-Werten aufweisen, wie dies die van der Waalssche Theorie verlangt.

II. Kettenisomerie bei Alkoholen.

Die bisher aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten werden bestätigt und ergänzt durch das Studium der Volumbeziehungen bei den Alkoholen. Die Φ-Werte stammen von Nadejdine, die Q_0-Werte von Steudel[1]).

Bei den Propylalkoholen haben wir einen ausgesprochenen Parallelismus der Größen Φ und Q_0 und inverses Verhalten derselben zum Gesamtvolum und zum Intermolekularvolum. Die Siedepunktsvolumina weisen bei den Propyl- und Butylalkoholen deutliche Inversionstendenz

1) Steudel, Wied. Ann. 16, 368, 1882.

auf. Die ϱ-Werte lassen wieder das Parallelgehen mit Φ und Q_0 vermissen. Die Raumerfüllungszahl ist natürlich wieder bei dem höher siedenden Körper größer, als bei dem niedriger siedenden Isomer.

Recht lehrreich ist endlich eine Betrachtung der beiden Amylalkohole: Der i-Amylalkohol hat wesentlich höheren Siedepunkt als der tertiäre Amylalkohol, trotzdem ist sein Gesamtvolum nicht kleiner, sondern eher ein wenig größer, als das seines Isomers. Dieser Volumüberschuß hat bei den Siedepunkten erheblich zugenommen, wir werden daher gemäß Fall c aus Abschnitt II, 2 des allgemeinen Teils der ersten Mitteilung schließen müssen, daß dem i-Amylalkohol tatsächlich ein wesentlich größeres Eigenvolum zukomme, als dem tertiären. Demgemäß muß man dem i-Amylalkohol ein kleineres Intermolekularvolum zuerteilen, was damit in Übereinstimmung steht, daß dieser Körper wegen seines höheren Siedepunktes auch die größeren intermolekularen Kräfte aufweisen muß. Der Isomeriefall würde sich also ganz in derselben Weise aufklären, wie das paradoxe Verhalten der beiden isomeren Hexane.

Ich möchte annehmen, daß es ganz allgemein gestattet ist, auf die flüssigen isomeren Verbindungen die folgende Schlußweise anzuwenden: hat ein höher siedender Körper größeres molekulares Gesamtvolum, als sein wesentlich niedriger siedendes Isomer, so hat er ein größeres molekulares Eigenvolum als dieses und demgemäß ein kleineres Intermolekularvolum. Die allgemeine Richtigkeit dieses Satzes läßt sich allerdings einstweilen nicht beweisen, da gerade für die in Betracht kommenden Körper keine Bestimmungen der kritischen Daten (mit Ausnahme der beiden Hexane) oder der Q_0-Werte, ja nicht einmal der Siedepunktsvolumina vorliegen. Da jedoch bekanntlich die Ausdehnungskoeffizienten der Substanzen nicht sehr erheblich untereinander differieren, so folgt das höhere Siedepunktsvolum bei den Körpern, die höheren Siedepunkt mit höherem Gesamtvolum vereinen, schon aus der höheren Lage ihres Siedepunktes, und der Schluß aus dem Siedepunktsvolum auf das Eigenvolum ist gerade in diesen Fällen gemäß unsern Erörterungen in der ersten Mitteilung unbedenklich.

III. Kettenisomerie bei Äthern.

In dieser Klasse liegen eine Reihe als besonders zuverlässig geltender neuerer Bestimmungen der inneren Reibung der Dämpfe von Pedersen[1]) vor, im übrigen ist das Material leider ziemlich lückenhaft. Die nach Pedersen berechneten Q_0-Werte zeigen das erwartete Verhalten, d. h. eine Verkleinerung durch Methylhäufung, und auch die wenigen weiteren Daten ordnen sich den für die Wirkung der Kettenverzweigung aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten aufs beste ein (siehe insbesondere die Inversionstendenz der Siedepunktsvolumina der beiden Propyläther).

Tabelle III.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	Q_0
Methylpropyläther	39°			111 890
Methyl-i-propyläther	33°			106 600
Äthylpropyläther	64°	116,8		133 700
Äthyl-i-propyläther	54°	118,4		127 700
n-Propyläther	91°	133,6	150,9	157 600
Propyl-i-propyläther	83°			151 000
Di-i-propyläther	69°	137,2	151,6	147 700

IV. Kettenisomerie bei Halogenderivaten von Kohlenwasserstoffen.

Die Q_0-Werte sind nach den Beobachtungen von Steudel berechnet. Mit Ausnahme der Gleichheit der Q_0-Werte der beiden Propylbromide bilden sämtliche Daten der Tabelle IV eine Bestätigung des vorstehend Erörterten. In Anbetracht des gesetzmäßigen Verhaltens der Q_0-Werte des entsprechenden Chlorids und Jodids sowie der Rubriken V_0 und V_S der beiden Propylbromide mit der deutlichen Inversionstendenz muß das regelwidrige Verhalten der beiden Q_0-Werte mit der größten Wahrscheinlichkeit auf eine Fehlbestimmung oder die Verwendung nicht ganz reiner Substanzen zurückgeführt werden.

Tabelle IV.

Substanz	Sp.	V_t	V_S	Q_0
n-Propylchlorid	46°	85,9 (0°)	91,4	59600
i-Propylchlorid	36°	88,8 (0°)	93,6	55600
	Δ	− 2,9	− 2,2	+ 4000
n-Propylbromid	71°	88,7 (0°)	97,2	65400
i-Propylbromid	60°	91,5 (0°)	99,2	65400
	Δ	− 2,8	− 2,0	0,0
n-Propyljodid	102°	95,3 (0°)	106,9	77000
i-Propyljodid	88°	97,5 (0°)	108,4	76200
	Δ	− 2,2	− 1,5	+ 800
n-Butylchlorid	78°	103,2 (15°)	112,7	72300
i-Butylchlorid	69°	104,9 (15°)	113,7	69100
tert. Butylchlorid	51°	109,2 (15°)		64400
n-Butyljodid	131°	113,8 (20°)	128,2	92800
i-Butyljodid	118°	114,6 (20°)	128,3	88200

1) Fr. M. Pedersen, Phys. Rev. 25, 225, 1907.

Tabelle V.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	J_0	ψ_0
Methylbutyrat	102°	111,0	126,9	340,0	40,5	78900	70,5	0,365
Methyl-i-butyrat . . .	92°	112,0	126,8	338,9	40,0	79160	72,0	0,357
	Δ	— 1,0	+ 0,1	+ 1,1	+ 0,5	— 260	— 1,5	
Äthylbutyrat	121°	129,1	150,7	420,7	46,9	89500	82,2	0,364
Äthyl-i-butyrat	110°	130,4	151,2	420,7	46,0	91400	84,4	0,353
	Δ	— 1,3	— 0,5	0,0	+ 0,9	— 1900	— 2,2	

Tabelle VI.

Substanz	Sp.	V_0	V_S	V_k	$\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$	Q_0	J_0	ψ_0
Äthylenchlorid . . . . $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	84°	77,3	85,3	236,2	26,6	68100	50,7	0,344
Äthylidenchlorid . . . $CH_3 \cdot CHCl_2$	58°	82,2	88,2	256,2	26,2	64100	56,0	0,319
	Δ	— 4,9	— 2,9	0,0	+ 0,4	+ 4000	— 5,3	
Chloräthylenchlorid . $CH_2Cl \cdot CHCl_2$	114°	90,0	102,7			82946		
Chloräthylidenchlorid $CH_3 \cdot CCl_3$	74°	97,5	108,0			67200		
	Δ	— 7,5	— 5,3			+ 15746		

V. Kettenisomerie bei Estern.

Auch an den Q_0-Werten der Tabelle V müssen wir auf Grund der Gesetzmäßigkeiten, die sich bisher ergeben haben, Kritik üben. Sie sind nach den Beobachtungen von Meyer und Schumann berechnet. In beiden Fällen weist der verzweigte Körper entgegen allem bisher bekannten, den größeren Q-Wert auf. Da nun bei beiden Isomeriepaaren die Φ-Werte, die nach unsern bisherigen Erfahrungen mit den Q_0-Werten parallel gehen, sich regelrecht verhalten, und dasselbe für die Rubriken V_0 und V_S gilt, so ist die Annahme wohl begründet, daß es sich bei den Q_0-Werten um fehlerhafte Daten handeln muß. Dasselbe gilt übrigens für die von denselben Autoren bestimmten Q_0-Werte der Buttersäure und Isobuttersäure, denen die regelrecht sich verhaltenden Werte Winkelmanns gegenüberstehen. Eine Nachprüfung der bemängelten Daten mit sicherlich absolut reinen Substanzen und einer vollkommeneren Methodik, als sie L. Meyer und seinen Schülern zu Gebote stand, wäre sehr wünschenswert. Auf die Wiedergabe der Daten der beiden Säuren wird verzichtet, da hier Φ-Werte zum Vergleich nicht vorliegen und diese Körper im übrigen nichts Besonderes bieten.

Endlich ist noch darauf hinzuweisen, daß wieder, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Tabelle I die extrapolatorisch von Young bestimmten V_k-Werte der Methylbutyrate vorschriftsmäßig mit den Φ-Werten parallel gehen, während dies bei den von Nadejdine direkt ermittelten V_k-Werten der Äthylbutyrate nicht der Fall ist.

VI. Die Wirkung der Chlorhäufung.

Einige besonders lehrreiche Beispiele bringt endlich die Tabelle VI. Die Φ- und V_k-Werte stammen von Nadejdine, die Q_0-Werte von Steudel. Die Tabelle zeigt, daß sich die Chlorhäufung in ihrer Wirkung auf das molekulare Eigenvolum ebenso äußert, wie die Methylhäufung. Das Verhalten sämtlicher Rubriken kann als typisch bezeichnet werden. Wie wir es schon bei den Äthylbutyraten der Tabelle V sahen, weisen auch hier wieder die von Nadejdine direkt ermittelten V_k-Werte nicht das von der Theorie verlangte mit der Größe Φ gleichsinnige Verhalten auf. Immerhin geben auch hier die kritischen Volumina das Verhalten der Eigenvolumina besser wieder, als die Siedepunktsvolumina. Der Vergleich der Nadejdineschen kritischen Volumina mit denen von Young — Tabelle I und Methylbutyrat der Tabelle V — nötigen uns zu dem Schluß, daß die extra-

polatorisch bestimmten V_k-Werte als die verläßlicheren anzusehen sind.

VII. Häufung von Kohlenwasserstoffradikalen am Stickstoff.

Über die N-haltigen Körper möchte ich mich hier ganz kurz fassen, da an dem sehr spärlichen, für unsere Zwecke verwertbaren Material vorerst keine Regelmäßigkeiten zu erkennen sind. Es liegen zu einem Vergleich die folgenden drei Paare von Isomeren vor: Dimethylamin-Äthylamin, Trimethylamin-Propylamin und Dipropylamin-Triäthylamin. Wie aus den ersten beiden Isomeriefällen zu entnehmen ist, scheint Methylhäufung am Stickstoff auf das Eigenvolum gerade entgegengesetzt zu wirken, wie am Kohlenstoff, denn Dimethylamin und Trimethylamin weisen gegenüber ihrem Isomer den größeren Φ-Wert auf. Die Φ-Werte des letztgenannten Isomeriefalles sind gleich. Die kritischen Daten sind von Vincent und Chappuis[1]) bestimmt. Dem höheren Siedepunkt entspricht das kleinere Intermolekularvolum.

VIII. Einige aromatische Kohlenwasserstoffe.

Für 6 Körper liegen Bestimmungen der kritischen Daten von Altschul[2]) vor: für die drei Xylole, das n- und i-Propylenzol und das Mesitylen. Der Mitteilung werte Ergebnisse hat die Vergleichung nicht ergeben.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus dem in dieser und der ersten Mitteilung zusammengestellten Material scheint mir deutlich hervorzugehen: zunächst, daß überhaupt die nach van der Waals und nach Clausius-Maxwell berechneten molekularen Eigenvolumina Größen sind, die eine streng gesetzmäßige Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls erkennen lassen; sodann, daß sich diese Abhängigkeit bei beiden Größen in gleichem Sinne äußert. Daß dieses letztere Verhalten durchaus keine Selbstverständlichkeit ist, zeigt z. B. eine Bemerkung von Nernst (Theoret. Chemie, 8–10. Auflage, S. 384, 1921).

Das kritische Volum schließt sich den beiden Größen, wie dies auch der Theorie nach zu erwarten ist, im großen ganzen an, vor allem, wenn die Ermittelung der kritischen Dichte nach dem Extrapolationsverfahren vorgenommen wird.

1) Vincent u. Chappuis, Journ. phys. (2) **5**, 58, 1886.

2) Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 577, 1893.

Als eine Regel von anscheinend ziemlich ausgedehntem Geltungsbereich hat sich ergeben, daß in zahlreichen Fällen das durch die Φ- und die Q_0-Werte gemessene Eigenvolum und das auf konstante Temperatur bezogene Intermolekularvolum in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls ein genau entgegengesetztes Verhalten aufweisen. Da in den meisten Fällen Gesamtvolum und Intermolekularvolum parallel gehen, so müssen also auch Eigenvolum und Gesamtvolum im großen ganzen inversen Gesetzmäßigkeiten folgen. Auf den Versuch einer Deutung dieses Befundes komme ich noch zu sprechen.

Vorerst möchte ich darauf hinweisen, daß durch diese Beziehungen das Verhalten der Siedepunktsvolumina, wie mir scheint, eine wesentliche Klärung erfährt: Das Siedepunktsvolum hatte sich ja in den Händen Kopps als eine zur Herausarbeitung additiver Gesetzmäßigkeiten besonders geeignete Größe bewährt. Bei den Versuchen, gesetzmäßige Beziehungen zur Konstitution aufzufinden, hat dagegen gerade das Siedepunktsvolum fast vollständig versagt. Es ist in diesem Punkte, wie man besonders aus den Untersuchungen Kauffmanns entnehmen kann, dem auf konstante Temperatur bezogenen Gesamtvolum weit unterlegen. Wir verstehen jetzt ohne weiteres, warum das so sein muß: das Siedepunktsvolum nimmt eine mittlere Stellung ein zwischen dem molekularen Gesamtvolum einerseits und dem kritischen Volum und damit auch der Größe Φ andererseits. Es steht somit zwischen zwei in konstitutiver Hinsicht inverse Abhängigkeit aufweisenden Volumgrößen. Daher müssen bei einem Vergleich der Siedepunktsvolumina die individuellen Volumunterschiede der Substanzen mehr oder minder stark verwischt erscheinen; diese werden also bei den Siedepunkten sozusagen in entdifferenziertem Zustande miteinander verglichen. Gerade dieser seiner Mittelstellung verdankt das Siedepunktsvolum sicherlich seine besondere Eignung für additive Zwecke, denn additives Verhalten und Empfindlichkeit gegen konstitutive Einflüsse sind zwei Eigenschaften, die einander bis zu einem gewissen Grade ausschließen. Wir können deshalb heute sagen, das es grundsätzlich verfehlt ist, bei den Siedepunktsvolumina überhaupt nach einer Wiedergabe feinerer konstitutiver Eigenheiten su suchen. Daß die Siedepunktsvolumina auch heute noch wegen ihrer ausgeprägten Additivität für molekulartheoretische Untersuchungen mit Vorteil herangezogen werden können, zeigen z. B. die Arbeiten von R. Lorenz[1]).

1) R. Lorenz u. I. Posen, Zeitschr. f. a. Chem. **94**, 266, 1916.

Die Molekularrefraktion zeigt in keinem der untersuchten Fälle ein Parallelgehen mit den aus der kinetischen Gastheorie für das molekulare Eigenvolum errechneten Daten. Sie ist überhaupt weit weniger empfindlich gegen konstitutive Einflüsse, als diese und scheint bisweilen eher dazu zu neigen, sich dem Verhalten des molekularen Gesamtvolums anzuschließen. Es muß in diesem Zusammenhange jedoch darauf hingewiesen werden, daß auch in ganz ausgesprochenem Maße das Gegenteil der Fall sein kann: ich denke an die Konjugationsisomerie. Von zwei Isomeren mit je zwei Doppelbildungen, deren eines diese in konjugierter Stellung, deren anderes sie in isolierter Stellung enthält, weist nämlich das Isomer mit Konjugation das kleinere Gesamtvolum, jedoch bekanntlich die größere Molekularrefraktion auf. Dieser Fall würde sich also ganz unserer Regel vom inversen Verhalten des Eigenvolum und des Gesamtvolums, bzw. des Intermolekularvolums einordnen. Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob sich in diesen Fällen die Aussagen der Molekularrefraktion durch die von der kinetischen Gastheorie für das Eigenvolum gelieferten Daten bestätigen würden. Einen lehrreichen Fall dieser Art, bei dem sich auch die Lage der Siedepunkte unsern Regeln fügen würde, gebe ich hier tabellarisch wieder.

Tabelle VII.

Substanz	Sp.	V_{20}	$\mathfrak{M}_D$
Diallyl $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$	59°	119,2	28,98
Hexadien 2,4 $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$	81°	114,2	30,47

Die nach W. Thomson aus Gesamtvolum, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme berechneten Moleküldurchmesser zeigen, wenigstens wenn man mit W. Herz die in der Gleichung enthaltenen Daten auf die Siedepunkte bezieht, in den wenigen zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Fällen ebensowenig ein Parallelgehen mit den Volumdaten der kinetischen Gastheorie, wie die Molekularrefraktion.

Wir kommen jetzt zur Wertung der verschiedenen hier erörterten Methoden zur Berechnung molekularer Eigenvolumina für die Zwecke der Konstitutionsforschung. Es scheint mir die Bedeutung der von der kinetischen Gastheorie gelieferten Daten — Φ, Q_0 und V_k — sowie bei richtiger Art der Schlußfolgerung in gewissen Fällen auch der Siedepunktsvolumina dadurch erwiesen zu sein, daß sich die von Kauffmann aufgezeigten, bisher wohl unverständlichen Ausnahmen von den für das molekulare Gesamtvolum geltenden stöchiometrischen Gesetzen mit Berücksichtigung dieser Eigenvolumina haben erklären lassen. Die Stöchiometrie der intermolekularen Kräfte, als deren Ausdruck die Siedepunkte anzusehen sind, läßt sich mit der Stöchiometrie der Volumbeziehungen in widerspruchsfreier Weise theoretisch verknüpfen auf Grund der von uns angewandten Betrachtungsweise, daß nicht das Gesamtvolum, sondern das mittels der Φ-Werte berechnete Intermolekularvolum die richtige Vergleichsgröße vorstellt. Die Kauffmannsche das Gesamtvolum betreffende Eurogenieregel sowie die Gesamtvolum-Siedepunktsregel können also als spezielle Fälle allgemeinerer und einfacherer für das Intermolekularvolum gültiger Regeln angesehen werden. Die Molekularrefraktion und die hier verwendeten Thomsonschen Moleküldurchmesser vermögen zweifellos nicht dasselbe zu leisten, ohne daß auf das „warum" hier näher eingegangen werden soll.

Ich möchte nur noch kurz aus den hier entwickelten Anschauungen einige spezielle Folgerungen ableiten, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind: Wir hatten in zahlreichen Fällen gesehen, daß Methylhäufung an einem C-Atom das Eigenvolum verkleinert. Wir wissen aber noch nicht, wie sich die Kettenverzweigung ohne Methylhäufung auf das Eigenvolum auswirkt. Bezüglich der Wirkung auf die Siedepunkte besteht ja — im Gegensatz zu der Wirkung auf die Gesamtvolumina — zwischen der Aufgabelung in Methyle und der in andere Radikale dem Sinne nach kein Unterschied: beide Arten der Verzweigung erniedrigen den Siedepunkt. Bei dem Isomeriefall: i-Amylalkohol — tert. Amlylalkohol (Dimethyläthylkarbinol) sahen wir nun, daß der letztere Körper kleineres Eigenvolum besitzt, obwohl er keine dichtere Metylhäufung aufweist, wohl aber sich stärker verzweigt, als der i-Amylalkohol. Schon dieser Befund könnte auf den Gedanken bringen, daß vielleicht jede Verzweigung der Kette eine Verkleinerung des Eigenvolums bewirke. Hierfür spricht nun ganz unbedingt der folgende Fall, dessen Daten ich dem Kauffmannschen Buche entnehme:

Tabelle VIII.

Substanz	Sp.	V_{15}
n-Oktan	125°	161,7
3-Äthylhexan $CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (an CH: $CH_2\cdot CH_3$)	119°	159,3

Trotz niedrigeren Siedepunktes findet sich beim 3-Äthylhexan, einem Körper, der keine Methylhäufung aufweist, niedrigeres Gesamtvolum, als beim unverzweigten Oktan. Daher muß das Äthylhexan ein wesentlich kleineres Eigenvolum aufweisen, als sein Isomer, da es sonst mit der Forderung in Konflikt kommen würde, daß dem niedrigeren Siedepunkte ein größeres Intermolekularvolum entsprechen muß. Ich möchte daher vermuten, daß, ebenso wie die Siedepunkte durch jede Verzweigung der Kette erniedrigt werden, auch das Eigenvolum durch jede Verzweigung der Kette eine Verkleinerung erfährt. Wie schon weiter oben möchte ich auch an Hand dieses Falles darauf hinweisen, daß die für das Eigenvolum und das Intermolekularvolum geltenden stöchiometrischen Gesetze wesentlich einfachere sind, als die von dem molekularen Gesamtvolum befolgten. Dies ist nicht verwunderlich, da wir jetzt wissen, daß das Gesamtvolum als die Summe zweier inverse Konstitutionsabhängigkeit aufweisenden Summanden aufgefaßt werden muß.

Endlich kann man sich die Frage vorlegen, warum denn einer Verkleinerung des Eigenvolums so häufig eine Vergrößerung des Intermolekularvolums entspricht. Dies läßt sich vielleicht am besten unter der Annahme verstehen, daß sowohl die intramolekulare wie die intermolekulare Bindung in gleicher Weise durch elektrostatische Kräfte besorgt wird, wie dies z. B. I. Stark schon 1915 in Band III seiner „Prinzipien der Atomdynamik" erörterte. Bei einem kleineren Isomer müßte man einen stärker gedrängten Verlauf der Kraftlinien innerhalb des Moleküls und demgemäß nur eine geringere Streuung derselben außerhalb des Moleküls annehmen, als bei dem größeren Isomer. Dies ergibt: kleinere intermolekulare Kräfte, vergrößertes Intermolekularvolum, niederen Siedepunkt, geringere Oberflächenspannung und größere Kompressibilität.

Zusammenfassung.

Zu Untersuchungen über die Abhängigkeit des molekularen Eigenvolums von der Struktur des organischen Moleküls wurden die folgenden Größen herangezogen:

1. Das molekulare Siedepunktsvolum.
2. Das molekulare Eigenvolum der van der Waalsschen Theorie: $\Phi = \frac{R}{32} \cdot \frac{T_k}{p_k}$.
3. Das kritische Molekularvolum.
4. Die nach Clausius-Maxwell aus der inneren Reibung im Dampfzustande zu errechnenden Molekülquerschnitte.
5. Nach den Winkelmannschen Diffusionsbeobachtungen an Dämpfen berechnete Molekülquerschnitte.
6. Die Molekularrefraktion.
7. Nach W. Thomson aus Molekularvolum, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme zu berechnende Moleküldurchmesser.

Aus dem Eigenvolum berechnet sich in Verbindung mit dem auf konstante Temperatur bezogenen molekularen Gesamtvolum V das Intermolekularvolum $J = V - \Phi$ und die Raumerfüllungszahl $\psi = \frac{\Phi}{V}$.

Das Intermolekularvolum wird in Beziehung gesetzt zu den intermolekularen Kräften, die bei Isomeren an der Höhe der Siedepunkte gemessen werden können. Es wurden folgende allgemeinere Feststellungen gemacht:

Das van der Waalssche Eigenvolum und die Clausius-Maxwellschen Eigenvolumina weisen dieselbe Abhängigkeit von der Konstitution des Moleküls auf. Ihnen schließt sich unter Umständen das kritische Volum und in gewissen Fällen auch das Siedepunktsvolum an.

Molekularrefraktion und die Thomsonschen Moleküldurchmesser sind für die weiteren Zwecke der Untersuchung ungeeignet.

Molekulares Eigenvolum und Intermolekularvolum weisen in den meisten Fällen entgegengesetzte Konstitutionsabhängigkeit auf. Einer Siedepunktserhöhung entspricht stets eine Erniedrigung des Intermolekularvolums, auch in solchen Fällen, in denen das molekulare Gesamtvolum bei Siedepunktserhöhung eine Vergrößerung erfährt. Das Intermolekularvolum folgt also denselben einfachen Gesetzen wie die Siedepunkte. Das molekulare Gesamtvolum dagegen weist als komplexe Größe eine wesentlich kompliziertere Konstitutionsabhängigkeit auf. Auch das molekulare Eigenvolum scheint einfache stöchiometrische Gesetze zu befolgen.

Des weiteren ergab die Untersuchung die folgenden Einzelheiten:

a) Die Säuren haben größeres Eigenvolum und größere Raumerfüllungszahl als die isomeren Ester, sie haben kleineres Intermolekularvolum und kleineres Gesamtvolum als diese.

b) Das gleiche scheint in formaler Analogie auch für die Isomerie Alkohol-Äther zu gelten.

c) Jede Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette scheint das Eigenvolum und die Raumerfüllungszahl zu verkleinern, das Intermolekularvolum zu vergrößern.

d) Chlorhäufung an einem C-Atom verkleinert Eigenvolum und Raumerfüllungszahl, vergrößert Intermolekularvolum und Gesamtvolum.

Würzburg, Physiolog. Institut der Universität.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Über die physikalische Definition der bunten Körperfarben.

Von Tadeusz Oryng.

Seit der Aufstellung der neuen Farbenlehre durch Wilhelm Ostwald[1]) wurde diese wiederholt in Angriff genommen. Am schärfsten wurde sie durch K. W. F. Kohlrausch[2]) bekämpft, der einige wichtige Argumente gegen die Ostwaldsche Theorie vorbrachte. Wilhelm Ostwald selbst nahm an der Diskussion nicht teil. Seine Theorie vertrat O. Meißner[3]). Da die Einwände Kohlrauschs nicht zurückgewiesen wurden, so schien es, wohl mit Unrecht, als ob die von Kohlrausch vertretenen Ansichten denjenigen von Ostwald überlegen wären. Darum bedarf die Angelegenheit einer erneuten Auseinandersetzung.

Die Ostwaldsche Leistung besteht vorerst in der richtigen Erkenntnis, daß Farbton, Weiß- und Schwarzgehalt drei für die eindeutige Beschreibung jeder Körperfarbe maßgebende Farbenelemente sind. Natürlich ist es Geschmacksache, wenn man anstatt dieser drei Elemente andere annimmt, z. B. den Farbton, die Reinheit und die Helligkeit. Nur muß dann verlangt werden, daß der Begriff „Helligkeit“ physikalisch eindeutig und in Übereinstimmung mit der Erfahrung bestimmt wird. Demzufolge sind die gegen die Ostwaldsche Wahl von Grundbestandteilen der Farbe, die gemessen werden sollen, erhobenen Einwände prinzipiell belanglos. Die Entscheidung kann nur im Sinne des Prinzips der Ökonomie des Denkens geliefert werden. Indem man berücksichtigt, daß die physikalische Definition der Helligkeitsgleichheit bisher noch nicht geklärt ist, insbesondere wegen der Unsicherheit[4]) der polychromen Photometrie, indem man ferner erwägt, daß das Gesetz der Additivität der heterochromen Helligkeit noch nicht sichergestellt ist, so scheint das Urteil eher zugunsten der Ostwaldschen Grundelemente fallen zu müssen.

Zur Bestimmung der genannten Farbenbestandteile hat Ostwald experimentelle Methoden ausgearbeitet, die ihm ermöglicht haben, die Farbe als Gegenstand einer physikalischen Messung zu behandeln.

Das Prinzip der inneren Symmetrie, durch das Gegenfarbengesetz kontrolliert, führte zur dem Farbton nach einwandfreien Feststellung des Ortes jeder bunten Farbe auf dem Farbenkreise. Die Zugehörigkeit aber eines Aufstriches zu einem bestimmten wertgleichen Kreise geschah nur auf Grund eines individuellen Urteils über die psychologisch gleiche Reinheit. Es gehören nämlich zu einem und demselben wertgleichen Kreise des Ostwaldschen Farbkörpers Aufstriche von verschiedenem Schwarz- und Weißgehalte, also — von verschiedener physikalischer Reinheit, obwohl die Farben den Eindruck gleicher Reinheit hervorrufen. Dies veranlaßte Ostwald, einen gewissen Schwarzgehalt der bunten Farbe als einen zu ihr gehörenden natürlichen Bestandteil aufzufassen und ihn demnach in die Definition des Farbzeichens aufzunehmen.

Trotz der Behauptung Ostwalds, daß der natürliche Schwarzgehalt der Farben in allen sogenannten kalten Farben gleich ist, zeigen die auf Grund der Messungen von O. Meißner[1]) in Fig. 1 gezeichneten Kurven das Gegenteil.

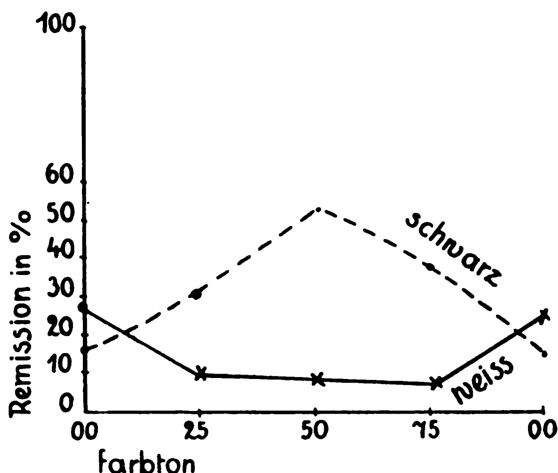


Fig. 1.

Indem weiter der Unterschied an physikalischer Reinheit der Aufstriche in allen wertgleichen Kreisen ein anderer ist, und zwar desto kleiner, je weißlicher und je schwärzlicher die Farbproben sind, und indem bisher kein Gesetz bekannt geworden ist, das diese Unterschiede regelt, so müssen die von Ostwald als Definitionen benutzten Kennzahlen (*pa*, *na* usw.) nur als vorläufige, zur Übersicht der Körperfarben dienende Orientierungsmittel

1) Diese Zeitschr. **17**, 322 u. 352, 1916.
2) Diese Zeitschr. **21**, 396, 423 u. 473, 1920.
3) Diese Zeitschr. **21**, 159, 1920 u. **22**, 268 u. 641, 1921.
4) Vgl. die diesbezüglichen Erörterungen von J. v. Kries in Zeitschr. f. techn. Physik **5**, 327, 1924. Auch die Exnersche Methode der kleinen Stufen schafft die bei der Helligkeitsvergleichung ungleichfarbiger Gegenstände obwaltende Unsicherheit nicht weg: ein beträchtlicher Fehler beim Vergleich von zwei stark differierenden farbigen Flächen wird durch mehrere kleinere an äußerst wenig differierenden ersetzt.

1) Diese Zeitschr. **21**, 159, 1920.

gelten. Der Charakter einer absoluten physikalischen Definition muß den genannten Kennzahlen noch deswegen abgesprochen werden, da die Bestimmungen von Weiß- und Schwarzgehalten selbst (s. u.) zu schwerem Bedenken Anlaß geben.

Es ist wohl allgemein anerkannt, daß für die eindeutige Beschreibung einer Farbe deren Remissionskurve (Schluckzug) maßgebend ist. Es ist aber von vornherein nicht ausgeschlossen, daß der vollständige Verlauf dieser Kurven solchen Gesetzmäßigkeiten obliegt, daß zur eindeutigen Bestimmung einer Körperfarbe die Beobachtungen nur an einigen ausgezeichneten Punkten (Gebieten) des Schluckzugs genügen könnten, ohne daß man auf den übrigen Verlauf der Kurve zu achten brauchte. Ostwald setzt einen solchen gesetzmäßigen Verlauf voraus. Nach ihm zerfällt der Schluckzug in zwei mehr oder weniger scharf getrennte, zwischen zwei Gegenfarben liegende Gebiete (Farbenhalbe): dasjenige der großen und dasjenige der kleinen Schluckung; in jedem Gebiete läuft der Zug der Wellenlängeachse parallel (siehe Fig. 2).

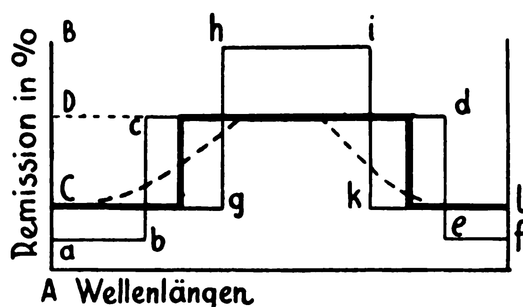


Fig. 2.

[Die starke voll ausgezogene Linie in der Figur stellt diese Verhältnisse idealisiert dar. Die Höhe *AB* bedeutet dort die ganze Lichtmenge.]

Es ist ohne weiteres klar, daß bei solchen Verhältnissen die Messungen an irgendwelchen Stellen der beiden Gebiete völlige Auskunft über den übrigen Verlauf des Schluckzugs geben. So genügt also, daß die bunte Fläche einerseits im Lichte ihrer Eigenfarbe und andererseits im Lichte ihrer Gegenfarbe untersucht wird (z. B. mit Hilfe von Lichtfiltern). Wäre die Farbe des Aufstriches ganz rein, so müßte er, in der Eigenfarbe (Paßfilter) beobachtet, ebenso hell erscheinen wie eine ideale weiße Fläche, und in der Gegenfarbe (Sperrfilter) — wie eine vollkommen schwarze Fläche. Da aber vollkommen reine Aufstriche nicht herstellbar sind, so erscheint der Aufstrich seines Schwarzgehalts wegen im Paßfilter weniger hell als eine gleichzeitig beobachtete ideale weiße Fläche, und wegen seines Weißgehalts sieht er im Sperrfilter nicht so dunkel aus wie eine ebenfalls gleichzeitig beobachtete vollkommen dunkle Fläche. Man kann aber solche grauen Flächen herausfinden, welche — die eine im Paßfilter, die andere im Sperrfilter betrachtet — ebenso hell erscheinen wie die untersuchte bunte Fläche. Danach berechnet man ihren schwarzen (Ordin. *BD*) und weißen (Ordin. *AC*) Anteil, ohne den übrigen Verlauf des Schluckzugs zu beachten.

Nun aber gilt die erwähnte Form des Schluckzugs nur für den idealen Fall eines vollkommen reinen, praktisch nicht darstellbaren Aufstriches. Aus zahlreichen spektrophotometrischen Untersuchungen folgt, daß der wahre Verlauf der Lichtschluckung durch eine Kurve mit einem Minimum und einem Maximum wiedergegeben wird (in Fig. 2 die gestrichelt gezogene Kurve). Es liegt bis jetzt kein Beweis, noch ein Versuch des Beweises vor, daß unsere Farbempfindung lediglich durch die Gebiete der maximalen und minimalen Schluckung bestimmt wird. Solange aber dies nicht festgestellt ist, muß den Ostwaldschen Messungen, in bezug auf den schwarzen und weißen Anteil der farbigen Pigmente, ihr objektiver Charakter in Abrede gestellt werden.

Auf Grund der spektrophotometrischen Untersuchungen verschiedener Beobachter scheint jedoch die Möglichkeit eines solchen Beweises nicht aussichtslos. Es ist doch wohl denkbar, daß die größte und die kleinste gleichzeitige Erregung auf die Qualität unserer Farbempfindung ausschlaggebend ist. Wenn es auch nicht der Fall wäre, so wird hier die Untersuchung der Abhängigkeit der Schluckzüge von der chemischen Konstitution der chromophoren Gruppen der Pigmente, im Anschluß an unsere gegenwärtigen Kenntnisse vom Atombau, eine Klärung bringen.

In seiner Farbenlehre[1]) vertritt Ostwald Ansichten, die, falls sie richtig sind, zur völligen Verwerfung seiner oben erwähnten Weiß- und Schwarzmessungen führen müssen. Er sagt nämlich, daß solche bunten Farben bestehen, die trotz verschiedener Zusammensetzung bezüglich der Lichtarten oder Wellenlängen gleiches Aussehen haben. Ostwald nennt solche Farben metamere Farben. Die Farben sind metamer, nicht weil ihr Unterschied unterhalb der Unterscheidungsschwelle liege,

1) Wilhelm Ostwald, Die Farbenlehre, II, 237 u. ff.

sondern infolge eines vorausgesetzten Satzes von der gegenseitigen Vertretung flächengleicher Stücke. So müssen die Aufstriche, deren Schluckverhältnisse in Fig. 2 durch Züge *abcdef* und *Cghikl* dargestellt sind, das gleiche Aussehen haben wie ein Aufstrich, dessen Schluckzug die starke ausgezogene Linie in der Figur ist. Bei Betrachtung dieser drei Züge wird es sofort klar, daß die Existenz von metameren Farben für die Ostwaldschen Messungen an ausgezeichneten Gebieten verhängnisvoll wird [1]).

[1]) Eine Klassifizierung des auf Grund spektralphotometrischer Beobachtungen gewonnenen Zahlenmaterials mit Hilfe der bekannten Grunderregungskurven (blau, grün, rot), wie es z. B. K. W. F. Kohlrausch (diese Zeitschr. **21**, 402, 1920) vornimmt, ist noch ungeeigneter für eine eindeutige Beschreibung der bunten Farben, weil die Grunderregungskurven selbst immer noch unbestimmt sind und mit dem Auge der Versuchsperson variieren.

Warschau, den 29. November 1924.

(Eingegangen 14. Dezember 1924.)

Über Systeme, die auf atmosphärische Störungen anders ansprechen als auf Radioschwingungen.

Von Georg Stetter.

Herr J. Zenneck [1]) hat Untersuchungen über Schwingungskreise, deren Spule einen Eisenkern enthält, in Aussicht gestellt, die der Trennung atmosphärischer Störungen von den zu empfangenden Wellen dienen könnten. Hierzu möchte ich Versuche mitteilen, die ich im Jahre 1917 im Felde, naturgemäß nur mit ganz einfachen Mitteln, angestellt habe.

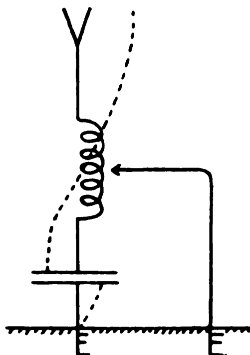


Fig. 1.

Ich benützte, ähnlich der Marconischen Atmosphärenschaltung (Fig. 1), eine Ableitung zur Erde, die jedoch nicht an den Spannungsknoten der Empfängerspule, sondern direkt an die Antennenzuführung gelegt wird. Denn erstens ändert sich die Lage des Spannungsnullpunktes mit der Wellenlänge, weshalb derlei Experimente sehr umständlich und überhaupt nur bei Empfängern offener Bauart möglich sind; zweitens verhindert jene Schaltung zwar das Abfließen der Wellenenergie in die Zweigleitung, aber nur wenig das Eindringen der atmosphärischen Störung in den Empfänger.

[1]) J. Zenneck, diese Zeitschr. **25**, 441, 1924.

Die Ableitung zur Erde muß nun folgenden Forderungen entsprechen: kleiner Widerstand für Störungsströme, großer Widerstand für Telegraphierströme; der Empfangskreis muß womöglich die umgekehrten Eigenschaften haben, damit die Verzweigung ihren Zweck erfüllt.

Der Ohmsche Widerstand eines guten Empfängers ist von vornherein klein, der induktive Widerstand wird im Resonanzfalle Null. In die Zweigleitung schaltet man nun als Querwiderstand eine Spule, deren Selbstinduktionskoeffizient nicht groß zu sein braucht; da aber zufällig eintretende Resonanz, sei es der Zweigleitung oder des Systems als ganzen, den Erfolg beeinträchtigen könnte, muß für eine beschränkte Variation Sorge getragen werden (Fig. 2).

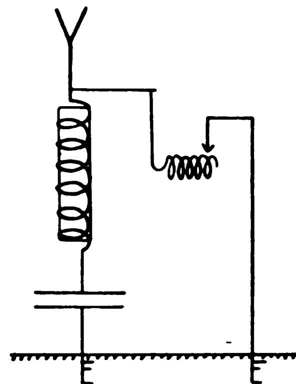


Fig. 2.

Man kann nun auch den Ohmschen Widerstand dieser Spule, und zwar nur für Hochfrequenz, erheblich vergrößern, wenn man unter Bedachtnahme auf die Hautwirkung einen guten Leiter mit schlecht leitendem Überzug, z. B. verzinnten Kupferdraht, als Material benützt. Für den von mir verwendeten stark verzinnten Kupferdraht von 2 mm Durchmesser läßt sich ausrechnen, daß der Ohmsche Widerstand für die üblichen Frequenzen kleiner Stationen etwa 100 mal so groß ist als für Gleichstrom oder niederfrequenten Wechselstrom. Dieses Verhältnis ändert sich durch Aufwickeln des Drahtes zu einer Spule nur wenig und auch die Verringerung der Selbstinduktion durch die Verzinnung fällt nicht ins Gewicht.

Der induktive Widerstand des Empfangskreises für Störinduktionen wird zwar von vornherein höher sein als der der Ableitungsspule[1]); die Wirkung kann jedoch besonders für starke Stöße, wie wir sehen werden, durch Einführung eines Eisenkerns sehr verbessert werden. Ich konnte wegen des ununterbrochenen Betriebes den Einbau nicht vornehmen und mußte mir mit Vorschaltung einer Spule mit Eisenkern helfen.

Wie verhält sich nun die ganze Anordnung gegenüber den gewollten und den unerwünschten Einflüssen? Die hochfrequente Schwingung wird, da der induktive und wegen des Skineffektes auch der Ohmsche Widerstand der Ableitung für sie hoch ist, praktisch nur durch den Empfänger gehen. Der Eisenkern wird hier nicht viel stören, weil die in Rechnung zu ziehende Permeabilität wegen der kleinen Amplitude, der hohen Frequenz der Schwingung und der elektrodynamischen Schirmwirkung des massiven Kerns sehr klein und nahe konstant ist; eine gewisse Erhöhung der Dämpfung durch Wirbelstromverluste muß man freilich in Kauf nehmen. Was die atmosphärischen Störungen betrifft, so werden langsame Entladungen durch statische Aufladung der Antenne ihren Weg, besonders wenn ein Verkürzungskondensator vorhanden ist, durch den kleinen Widerstand der Zweigleitung zur Erde nehmen, ohne irgendwie bemerkbar zu werden. Aber auch die gewöhnlichen, durch atmosphärische Entladungen hervorgerufenen langsamen Induktionsstöße werden wegen der Verteilung der Widerstände die Zweigleitung vorziehen, zumal mit der größeren Stromstärke die Drosselwirkung der Eisenspule rasch anwächst. Und dieser Vorteil bleibt uns auch noch für den unangenehmsten Fall, daß wir es nämlich mit Stößen sehr steiler Wellenstirn zu tun haben, die natürlich in bezug auf Skineffekt und Eiseninduktion sich genau so wie die hochfrequente Schwingung verhalten.

Der Versuch zeigte denn auch, daß mit der Anordnung eine wesentliche Verminderung der Störungen erreicht wird. Es konnten bei herannahendem Gewitter noch Telegramme aufgenommen werden zu einem Zeitpunkt, wo bei zufälligem Öffnen der Erdleitung schon ca. 10 cm lange Funken übersprangen. Eine wirkliche Störbefreiung kann mit der Methode, die gewiß noch verbesserungsfähig wäre, wohl kaum erzielt werden. Die Hauptschwierigkeit liegt eben darin, daß die Erscheinungen, die wir unter dem Namen „Atmosphäre" zusammenfassen, in Wirklichkeit komplizierte Vorgänge sehr verschiedener Natur sind.

Wien, II. Physikal. Institut d. Universität, November 1924.

(Eingegangen 6. Dezember 1924.)

1) Ev. kann man auf die Selbstinduktion in der Ableitung überhaupt verzichten, wenn man den „Hautwiderstand" genügend groß macht.

BESPRECHUNGEN.

C. Bischof, Die feuerfesten Tone und Rohstoffe, sowie deren Verwendung in der Industrie feuerfester Erzeugnisse. Neu verfaßt und bearbeitet von Ing.-Chemiker K. Jakob und Dr. E. Weber. Vierte Auflage. gr. 8°. 266 S., 115 Abb. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1923. Brosch. M. 9.—, geb. M. 10.50.

Die steigende Verbreitung der Anwendung hoher Temperaturen nötigt auch den Physiker oft, sich mit der Natur und der Verwendung feuerfester und hochfeuerfester Stoffe vertraut zu machen. Wenn auch das vorliegende Buch in der Hauptsache für den Keramiker geschrieben ist, so kann es doch auch für den aufmerksamen Leser physikalischer Seite eine Fundgrube für anders nicht erreichbare Rezepte und Methoden bilden, die das so überaus schwierige Experimentieren bei hohen Temperaturen erleichtern helfen. Dafür muß der physikalische Leser eine ihn weniger interessierende Hälfte — die industrielle Verarbeitung der feuerfesten Massen — in Kauf nehmen.

A. Goetz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Simon für Physik, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Dr. Erich Hückel für Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Lothar Schrutka Edler von Rechtenstamm in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Wien, Professor Angelo Contardi zum Professor der technischen Chemie an der Ingenieurschule zu Padua, Professor Ottavio Borello zum Professor der Chemie am Technischen Institut in Cueno, Professor Massimo Fenoglio zum Professor der Chemie am Technischen Institut zu Pinerolo, der Professor der Physik an der Technischen Hochschule in Göteborg Chalmers zum ord. Professor für Physik an der Universität Lund, Dr. I. Reilly zum Professor der Chemie am University College Cork (Irland).

Gestorben: Der a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität München Dr. Walter Dieckmann, der Professor emeritus der Chemie an der Yale Universität in New Haven Horace L. Wells, der Professor der Chemie an der Universität Petersburg Dr. Schrawinski (durch Ermordung).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

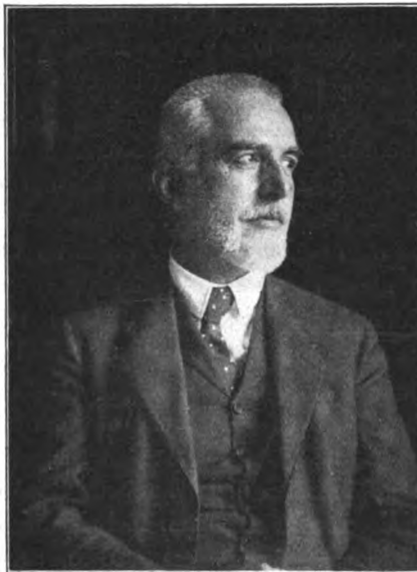
No. 4. 15. Februar 1925. Redaktionsschluß für No. 6 am 5. März 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

Gustav Jaumann.

Ein Nachruf von E. Lohr.

Alle, die den kräftigen, lebens- und schaffensfrohen Mann kannten, erschütterte die so ganz unerwartete Nachricht von dem am 21. Juli 1924 eingetretenen Tode Gustav Jaumanns. — Als warmer Naturfreund, mit außergewöhnlichen botanischen, mineralogischen und geologischen Interessen und Kenntnissen, suchte und fand er seine Erholung mit Vorliebe in den Bergen, und so hatte er auch in diesem Sommer mit seiner Frau und seinen beiden Söhnen eine Gebirgswanderung unternommen, die ihn in die Ötztaler Alpen führte. — Während des Überganges von Gurgel nach Vent, inmitten von Schnee und Eis, hat ihn ein Herzschlag hinweggerafft, sein sterblich Teil wurde am 23. Juli in Vent begraben. — Dieses Sterben in erhabener Gletscherwelt, fern von dem Lärmen des Alltags, schließt harmonisch ein Leben ab, das äußerlich bescheiden und doch voll bewußter innerer Größe, schlicht und weltabgewandt dahinfloß. Gustav Jaumann wurde am 18. April 1863 in Karánsebes als Sohn des Oberkriegskommissärs Josef Jaumann geboren, er besuchte die Oberrealschule in Prag und studierte dann Chemie an den Technischen Hochschulen in Prag und Wien. — Trotz seines starken technischen Interesses lag seine eigentliche Begabung doch auf rein wissenschaftlichem Gebiete. — Mit intuitiver Sicherheit erkannte er eines Tages seine Lebensaufgabe, und ohne zu zögern begann er 1884 seine Studien an der Universität Prag von neuem, trotzdem er hierzu zunächst die Gymnasialmatura nachzutragen hatte. — Dort zogen ihn alsbald Ernst Machs Vorlesungen



in ihren Bann, dessen Naturauffassung seiner eigenen Denkweise kongenial war, seine Schüchternheit überwindend schrieb er an seinen Lehrer einen langen Brief über physikalische Probleme. — Mach erkannte sofort die hervorragende physikalische Begabung seines Schülers und machte ihn schon 1885 zu seinem Assistenten, wodurch dem Unbemittelten die Weiterverfolgung seines Zieles ermöglicht wurde. — In seinen ersten wissenschaftlichen Arbeiten (1887 und 1888) beschäftigt sich Jaumann mit der Verbesserung des W. Thomsonschen Schutzringelektrometers, das er zuerst durch Trifilarsuspension der mit einem Magnetstabe fest verbundenen Kollektorplatte, dann den Magnetstab vermeidend, indem er dessen Direktionskraft durch einen zweiten entgegengekuppelten Trifilar ersetzt, für kontinuierliche Ablesung einrichtete. — Die zweite Form wird erst 1892 genauer durchgearbeitet und praktisch ausgeführt. Dieses Elektrometer in seiner ersten Form benutzt Jaumann in den beiden folgenden, ebenfalls 1888 erschienenen Arbeiten über den Einfluß rascher Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang und über die Glimmentladung in Luft von normalem Drucke. — Auf Grund dieser beiden, auch heute noch interessanten, umfangreichen Experimentaluntersuchungen gelangt er zu dem Schlusse, daß das Entladungspotential nicht nur von der Potentialverteilung des Entladungsfeldes, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängt, mit der sich diese Potentialverteilung im Augenblicke der Entladung ändert. — Von der Funkenentladung ausgehend, dehnt er, durch das Ergebnis seiner Versuche in seiner Überzeugung bestärkt, diesen Satz auf alle Formen der Gasentladung aus. — Auch die Hertzsche Wirkung des Lichtes auf die Entladung deutet Jaumann im Sinne seines Entladungsgesetzes und sagt den Ausfall des Elster- und Geitelschen Experimentes über die Wirkung polarisierten Lichtes schon 1892 voraus (siehe Wanka, „Ein neues Entladungsexperiment", Mitt. d. Deutschen math. Ges. in Prag 1892). — Schon diese Jugendarbeiten teilen das Schicksal, welches später dem Schaffen dieses Forschers leider in immer steigendem Maße zuteil wurde, sie erfahren fast nur Widerspruch und Ablehnung. — Jaumann hat an seinem Entladungsgesetz stets festgehalten, immer wieder spricht er von ihm und widmet ihm, veranlaßt durch die von verschiedenen Seiten erhobenen Einwände, noch eine eigene Experimentaluntersuchung „Inkonstanz des Funkenpotentials (1895). — Er betont, daß man, um den Einfluß der elektrischen Kraftschwankungen nachzuweisen, unbedingt dafür sorgen müsse, daß nicht unbeabsichtigte Kraftschwankungen, wie sie z. B. durch Fünkchen an Kontaktfehlern entstehen, dauernd vorhanden seien, und richtet seine Versuche dementsprechend ein. — Bei sorgfältiger Vermeidung aller Kraftschwankungen erhält er bis zu 400 Prozent höhere Entladungspotentiale. — Er bemerkt ferner die Verspätung der Entladung sowie auch eine Verspätung der exzitierenden Wirkung der Kraftschwankungen und schließt, daß die Exzitation nicht unmittelbar den Funken, sondern einen Vorprozeß auslöst.

Im April 1890 wurde er zum Doktor der Philosophie promoviert und habilitierte sich noch im Oktober des gleichen Jahres an der deutschen Universität in Prag. — Nachdem er 1890 gemeinsam mit Mach einen Grundriß der Naturlehre für Mittelschulen verfaßt und 1891 eine neue Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit mittels eines rotierenden Halbundulationsblättchens bei Verwendung linear polarisierten Lichtes angeregt hatte, folgt 1892 seine erste theoretische Arbeit „Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend physikalischer Grundlage". Sie beginnt mit den Worten: „Im Folgenden findet man die Darstellung einer Theorie, welche vielleicht mit Vorteil an Stelle der Atomlehre verwendet werden kann." Im Sinne der von

Mach angeregten vergleichenden Physik sucht Jaumann die chemischen Erscheinungen durch prinzipielle Analogien mit anderen, physikalischen Erscheinungsgebieten zu verstehen. Er hat später diese Arbeit selbst als einen verfrühten Versuch bezeichnet, sie ist aber ungemein geistvoll, allerdings auch unerhört kühn. Im gleichen Jahre publizierte er seine ersten qualitativen Beobachtungen über das Auftreten von Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht. Mit seiner Überzeugung von der undulatorischen Natur der Kathodenstrahlen — er hat die Elektronentheorie der Kathodenstrahlen gelegentlich einmal eine barbarische Vorstellung genannt — stand er damals noch keineswegs allein, auch E. Wiedemann, H. Hertz, H. v. Helmholtz u. a. neigten dieser Auffassung zu. Jaumann nahm an, daß es sich um longitudinale elektrische Wellen handle, welche unmittelbar durch die starken Potentialschwankungen an den Elektroden angeregt werden. Er fand inmitten zwischen zwei von derselben Influenzmaschine angeregten Kathoden eine helle Interferenzfläche, während sich keine Andeutung einer solchen zeigte, wenn die Kathoden von zwei verschiedenen Maschinen erregt wurden. Nachdem er 1897 eine automatisch wirkende Quecksilberluftpumpe konstruiert hatte, nimmt er die Interferenzversuche 1897 und 1898 neuerlich auf und findet, wenn die beiden Kathoden mit Schwingungen von entgegengesetzter Phase versorgt werden, statt der hellen eine dunkle Interferenzfläche. Er zeigt, daß sich diese Interferenzflächen durch Einführung von Unsymmetrien des Widerstandes, der Selbstinduktion oder der Kapazität in die Zuleitungen zu den beiden Kathoden stetig verschieben lassen. Bei starker Unsymmetrie verschwindet die Interferenzfläche in einer Kathode, und bei weiterer Steigerung der Unsymmetrie tritt eine neue aus der anderen Kathode heraus. Das Auftreten dieser Interferenzflächen hängt wesentlich von den Anregungsbedingungen (direkte Anregung durch eine Funkenstrecke, magnetische oder elektrische Koppelung) und von dem Gasdrucke ab. Die helle Interferenzfläche erscheint leichter bei starker Anregung und niedrigerem Druck (etwa 0,5 mm), die dunkle bei schwächerer Anregung und höherem Druck (etwa 1,2 mm). Auf Einzelheiten der vielfach variierten Versuche und Rechnungen kann hier natürlich nicht eingegangen werden.

Im Juni 1893 wurde Jaumann zum a. o. Professor der Experimentalphysik und Physikalischen Chemie an der deutschen Universität in Prag ernannt, welche Lehrkanzel er bis zu seiner 1901 erfolgten Berufung als o. ö. Professor der Physik an die deutsche Technische Hochschule in Brünn innehatte.

1894 arbeitet er theoretisch über den Ablauf der Lichtemission und erklärt, sowie E. v. Lommel (1877), aber unabhängig von diesem, die Verbreiterung der Spektrallinien durch die Dämpfung der emittierenden Schwingungen. Weiter nimmt er an, daß diese gedämpften Schwingungen nicht durch zufällige Impulse, sondern durch den kontinuierlichen Einfluß eines periodischen Vorganges exzitiert werden und versucht so den Aufbau der Banden und Serien zu verstehen. 1895 erscheint seine Abhandlung über longitudinales Licht, welche den eigentlichen Ausgangspunkt seines späteren theoretischen Schaffens bildet.

Die Kathodenstrahlen hält Jaumann schon zufolge der Art ihrer Anregung für longitudinale elektrische Wellen. Um solche Wellen zu ermöglichen, muß er die Maxwellschen Gleichungen abändern. Er erkennt klar, daß diese Differentialgesetze nicht linear bleiben dürfen, da die meisten höheren elektrischen Erscheinungen einen entschieden nicht superpositorischen Charakter haben. Die nächstliegende Annahme, welche sich auch vorzüglich bewährte, war die, daß die elektrische und magnetische Konstante, also ε und μ, durch elektrische Vorgänge geändert werden können. Er schreibt demgemäß die Fluxionsglieder der Maxwell-

schen Gleichungen zunächst in der Form $\frac{\partial(\varepsilon e)}{\partial t}$ bzw. $\frac{\partial(\mu m)}{\partial t}$ und nimmt an, daß ε und μ von irgendeiner skalaren, stofflichen Zustandsvariablen σ abhängen. Da somit die vektorischen Schwingungen von einer skalaren begleitet werden, nimmt er in Analogie zur Akustik weiter an, daß diese neue stoffliche Variable selbst einem Differentialgesetze von dem Typus der Kontinuitätsgleichung (Dichtegleichung) gehorchen solle. Diese Grundgedanken bleiben auch für die spätere Weiterentwicklung der Theorie der Longitudinalstrahlen maßgebend. Die spezielle Form der Gleichungen hat aber im Laufe der Zeit mannigfache Wandlungen durchgemacht. Eine der Hauptsache nach vollendete Gestalt erlangten die Differentialgesetze dieses Gebietes erst in der 1908 publizierten elektromagnetischen Theorie, nachdem Jaumann besonders auch die energetischen Fragen seiner Theorie hinreichend geklärt hatte. Schon 1907 prägte er die exakte Differentialform des Energieprinzips:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = 0,$$

(E gesamte Energiedichte, $\mathfrak{S}$ gesamter Energiefluß)

ohne aber vorerst die Tragweite und fundamentale Bedeutung dieser Form vollständig zu überblicken. Er war sich aber sofort darüber klar, daß die physikalischen Prinzipien Gesetze über die Form der Nahewirkungsgleichungen seien und daß darin ihr großer heuristischer Wert liege. Jaumanns Interesse war zuerst den chemischen Erscheinungen zugewandt gewesen, und er hatte, von der Überlegung ausgehend, daß Schwingungserscheinungen die zugrunde liegenden Differentialgesetze klarer erkennen lassen als langsam verlaufende Vorgänge, nach chemischen Schwingungen gesucht. Demgemäß nahm er nun, angeregt durch Machs chemische Lichttheorie, an, daß die Veränderungen von ε und μ durch chemische Schwingungen bedingt seien, später erst bezeichnete er diese Zustandsvariablen σ und τ, allgemeiner als stoffliche, da für die eigentlich chemischen Erscheinungen andere Variable verantwortlich wurden. Neben den elektrostofflichen Schwingungen der Longitudinalstrahlen sollten auch stoffliche, oder wie er sie ursprünglich nannte, chemische Eigenschwingungen möglich sein, da nach seiner Auffassung ionisierte Gase dadurch ausgezeichnet sind, daß sich in ihnen lebhafte stehende stoffliche Eigenschwingungen etabliert haben. Es mußte also periodische Umsetzungen zweier verschiedener stofflicher Energieformen ineinander geben. Die Differentialgesetze, wie sie der Behandlung dieses Gebietes in der „Physik der kontinuierlichen Medien" (1918) zugrunde gelegt werden, sind durch die Berücksichtigung aller angeführten Momente entstanden, es sei mir gestattet, diese für Jaumanns theoretisches Schaffen charakteristischen Gleichungen hier anzuschreiben:

$$\varepsilon \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{1}{2} e \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla(a\sigma + b\tau) = c_0 \operatorname{rot} m,$$

$$\mu \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{1}{2} m \frac{\partial \mu}{\partial t} = -c_0 \operatorname{rot} e,$$

$$e \frac{\partial \sigma}{\partial t} + c\sigma + r\tau + a \operatorname{div} e = 0,$$

$$m \frac{\partial \tau}{\partial t} + x\tau + s\sigma + b \operatorname{div} e = 0,$$

a, b, e, m, c, x, r, s sind Materialkonstante, ε und μ Funktionen (genähert lineare Funktionen von σ und τ). Die Energiegleichung wird gewonnen, indem die Differentialgesetze der Reihe nach mit e, m, σ, τ multipliziert und dann addiert werden. Verschwinden die Dämpfungskonstanten c und x und ist $r + s = 0$, so treten keine Wärmeproduktionen auf, das Gleichungssystem ist dann schon in sich energetisch geschlossen. Die Glieder $\frac{1}{2} e \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$, $\frac{1}{2} m \frac{\partial \mu}{\partial t}$ sowie $\nabla(a\sigma + b\tau)$ werden vom Energieprinzip gefordert, das letztgenannte Glied liefert zusammen mit den

Gliedern $a \operatorname{div} \mathfrak{e}$, $b \operatorname{div} \mathfrak{e}$ der stofflichen Gleichungen bei der Bildung der Energiegleichung die Divergenz des elektrostofflichen Energieflusses $\mathfrak{e}(a\sigma + b\tau)$, welcher für die Longitudinalstrahlen charakteristisch ist. Statt eines stofflichen Gleichungspaares müssen der Anzahl der Eigenschwingungen entsprechend meist mehrere, formal analoge Gleichungspaare mit verschiedenen Materialkonstanten berücksichtgt werden, was ohne jede Schwierigkeit möglich ist. Sind die Schwingungsamplituden klein, so lauten die beiden elektromagnetischen Differentialgesetze in starken statischen Feldern $\mathfrak{e}_0$, $\mathfrak{m}_0$ genähert:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{e}_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla(a\sigma + b\tau) = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m},$$

$$\mu_0 \frac{\partial \mathfrak{m}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{m}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = -c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e}.$$

Integriert man das Gleichungssystem etwa durch ebene Wellen, so ergibt sich die Fortpflanzung der Transversalwellen wie bei Maxwell, außerdem können sich aber auch elektrostoffliche Longitudinalwellen ausbreiten (sie besitzen übrigens in transversalen statischen Feldern auch transversale Komponenten), deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit von $\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{e}_0$ abhängt, wenn $\mathfrak{n}$ die Fortpflanzungsrichtung der Welle anzeigt. Je nach der Lage der Frequenz zu den stofflichen Eigenschwingungen und je nachdem $\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{e}_0$ positiv oder negativ ist, werden diese Wellen im elektrischen Felde positiv oder negativ gedämpft. Nur die negativ gedämpften erlangen hinreichend starke Amplituden, nur sie werden „emittiert", wodurch der Artunterschied der Kathodenstrahlen einerseits, der Kanal- und Anodenstrahlen andererseits bedingt wird. Aus der Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von $\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{e}_0$ folgt sofort eine elektrostatische Ablenkung der Longitudinalstrahlen dann, wenn entweder die Wellenflächen gekrümmt oder das Feld $\mathfrak{e}_0$ inhomogen ist. Das Vorzeichen der Ablenkung hängt dabei von der Form der Wellenflächen und des Feldes ab. Berücksichtigt man auch die zeitlichen Mittelwerte der Glieder, welche in den Schwingungsvariablen von zweiter Ordnung sind, so ergibt sich zunächst ein die Longitudinalstrahlen begleitender, kohärenter Ladungsstrom (rot $\mathfrak{m}$), ferner auch eine elektrostatische und magnetische Ablenkung ebener Wellen im homogenen Felde dadurch, daß zufolge der Wellen ein zeitlich konstanter elektrischer Wirbel auftritt, welcher das ursprünglich homogene elektrostatische Feld inhomogen macht. Diese Andeutungen müssen hier genügen. Erwähnt sei nur noch, daß die Lumineszenzerscheinungen der Longitudinalstrahlen nach der Jaumannschen Theorie durch die stofflichen Schwingungen bedingt werden.

Die Arbeit über longitudinales Licht verwickelte Jaumann in eine Polemik mit H. Poincaré, der die Jaumannsche Arbeit zwar als „un Travail rempli de vues ingénieuses" bezeichnete, aber behauptete, daß aus ihr, d. h. aus der damaligen Form der Theorie sich ergebe, daß die Kathodenstrahlen den elektrischen Kraftlinien folgen müßten und vom Magnetfelde nicht abgelenkt würden. Jaumann gab nur zu, daß bei Abwesenheit einer magnetischen Kraft der axiale (rein longitudinale) Teil der Kathodenstrahlen mit Annäherung den elektrostatischen Kraftlinien (im negativen Sinne) folgen müsse. Den merklich geradlinigen Verlauf der K-Strahlen (Kathodenstrahlen) deutete er als eine „Selbststreckung" dieser Strahlen, indem sie sich zufolge ihrer ladenden Wirkung das für ihre Ausbreitung günstigste Feld jeweils selbst erzeugen. Eine äußere elektrostatische Kraft muß diese Einstellung stören und so zumindest eine vorübergehende Ablenkung der K-Strahlen bewirken. Sie wird umso leichter und deutlicher beobachtbar sein, je schwächer der K-Strahl und damit auch sein Streckungsbestreben ist. Von solchen theoretischen Überlegungen ausgehend hat Jaumann 1896 die elektrostatische Ablenkbarkeit der K-Strahlen entdeckt. Er fand bei seinen Versuchen,

daß die K-Strahlen durch eine von außen genäherte positive Ladung vorübergehend abgestoßen, durch eine negative Ladung vorübergehend angezogen werden. Dieses vom Standpunkte der Elektronentheorie beurteilt falsche Vorzeichen, macht der Jaumannschen Theorie, wie wir gesehen haben, keine Schwierigkeit. Gerade die kurze Dauer der ganzen Erscheinung zeigt nach Jaumann, daß die von ihm beobachtete Ablenkung nicht durch sekundäre Wirkungen vorgetäuscht sei, was bei Dauerablenkungen mit Innenelektroden viel eher zu befürchten wäre. Seine Theorie in ihrer späteren Fassung erklärt, wie schon angedeutet wurde, auch die normale Ablenkung parallelstrahliger Kathoden- und Kanalstrahlen. 1900 publiziert er eine Arbeit „Zur Theorie der Lösungen", in welcher er von der elektromotorischen Wirkung der Kreuzgefälle ($\nabla \alpha \times \nabla \beta = \varkappa \operatorname{rot} \mathfrak{e}$) ausgeht, wie sie zufolge der rapiden Eigenschaftsänderungen in den Grenzschichten, innerhalb jenes ungemein dünnen Ringes, längs welchem drei Körper zusammenstoßen, auftreten müssen. Er behandelt eingehend die elektromotorische Kraft der Konzentrationsunterschiede in elektrolytischen Lösungen, die Hittorfsche Überführung, ferner die Diffusion, speziell die elektrolytische Diffusion, sowie die Erscheinungen des osmotischen Druckes. Die Ansätze dieser Arbeit, sowie die geistvollen und sehr klaren Untersuchungen über die Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten (1902), werden in seinen späteren umfassenden Arbeiten verwertet und weiterentwickelt. 1902 waren seine, noch in Prag gehaltenen, leichtfaßlichen Vorlesungen über Elektrizität und Licht in Buchform erschienen, schon im Herbst 1901 aber hatte er seine neue Lehrtätigkeit in Brünn begonnen. Hier schrieb er zunächst ein äußerst originelles Lehrbuch „Die Grundlagen der Bewegungslehre von einem modernen Standpunkte aus dargestellt" (1905), in welchem er auf den Kraftbegriff völlig verzichtet und dafür mit den Begriffen der „Beschleunungen", „Gegenbeschleunungen", „inneren Beschleunungen" arbeitet. Er macht in diesem Buche ansgiebigsten Gebrauch von der Vektor- und Dyadenrechnung in der Gibbsschen Form, die er durch wertvolle Beiträge bereichert und wohl als einer der Ersten in den normalen Vorlesungsbetrieb aufgenommen hat. Die Arbeit an diesem Buche und die intensive Beschäftigung mit der Dyadenrechnung wirkten klärend und befruchtend auf die Weiterentwicklung seiner Theorien. Während Gibbs das dyadische Produkt als einen symbolischen Operator betrachtet, stellt Jaumann das Prinzip der physikalischen Realität der Dyaden auf und erkennt, daß ε und μ bzw. die stofflichen Variablen σ, τ, im allgemeinen auch in isotropen Körpern Dyaden sein müssen. Er wendet sich zunächst (1905 und 1906) den elektromagnetischen Vorgängen in bewegten Medien zu und es ist für seine Arbeitsweise charakteristisch, daß er dabei nicht von der Faradayschen Induktion oder irgendwelchen Annahmen über die ponderomotorischen Kräfte, sondern von der Kundtschen Doppelbrechung in rasch deformierten Flüssigkeiten ausging. Er führt dementsprechend in die Differentialgesetze der stofflichen Variablen Glieder von der Form $n \nabla, \mathfrak{v}$ ein, wo $\nabla, \mathfrak{v}$ eine allgemeine, symmetrische dyadische Derivation des Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{v}$ bedeutet, Translation und Rotation sollen überhaupt keinen direkten Einfluß üben. Die Jaumannsche Theorie hat auch auf diesem Gebiete originelle Leistungen aufzuweisen, wie z. B. die Erklärung der Reibungs- und Piezoelektrisierung, ferner Ansätze zu einer Theorie der Elastizität und der Zähigkeit, welche später erfolgreich weiterentwickelt werden. Als Ganzes konnte diese Theorie, welche z. B. gezwungen war, dieselben Differentialgesetze je nach dem zu behandelnden Problem verschiedenen Bezugssystemen zuzuordnen (Prinzip der indifferenten, starren Abschlußschale) nicht

befriedigen[1]). Weitaus erfolgreicher war Jaumann in der weiteren Ausgestaltung seiner Theorie für ruhende Medien, wie sie sich in seiner „Theorie der Strahlungen in starken elektromagnetischen Feldern“ (1907) und in der, von der Wiener Akademie der Wissenschaften preisgekrönten Arbeit „Elektromagnetische Theorie“ (1908) verfolgen läßt. Der entscheidende Schritt bestand darin, daß nuun auch die Glieder a div $\mathfrak{e}$, bzw. b div $\mathfrak{e}$ durch allgemeine dyatische Derivationen von der Form $a\nabla, \mathfrak{e}$ bzw. $b\nabla, \mathfrak{e}$ ersetzt wurden; zu denen dann noch entsprechende Derivationen des magnetischen Vektors hinzukamen. Nun wurden auch die transversalen elektromagnetischen Wellen von dyadischen, stofflichen Wellen begleitet und es ergab sich sofort auf die natürlichste Weise eine Theorie der Dispersion, für welche die stofflichen Eigenschwingungen verantwortlich waren, ferner die elektrische Doppelbrechung, die magnetische und die natürliche Drehung der Polarisationsebene, eine Theorie des Zeemaneffektes usf. Mit den an die elektromagnetischen Gleichungen angeschlossenen dyadischen Gleichungen glaubt Jaumann, wie er in seinem „Geschlossenen System physikalischer und chemischer Differentialgesetze“ (1911) einleitend bemerkt, die richtige Form gefunden zu haben, in welcher sich ein sehr großer Erscheinungskomplex exakt und einheitlich vom Standpunkte der Kontinuität der Materie und der undulatorischen Natur aller Strahlungen beschreiben läßt. Seine Theorie umfaßt in dieser Arbeit wenigstens in großen Zügen schon alle wichtigeren physikalischen und chemischen Erscheinungen. Neben die entsprechend erweiterten elektromagnetischen und stofflichen Gleichungen neben die Bewegungs- und die Wärmegleichung treten jetzt noch die eigentlich chemischen Gleichungen. Die Materie ist bei Jaumann einfach ein Raum mit Eigenschaften; die verschiedenen Elemente und Verbindungen durchdringen sich vollständig, sind gleichzeitig am selben Orte vorhanden. Die partiellen Dichten der einzelnen chemischen Stoffe sind Zustandsvariable, welche alle durch formal analog gebaute Differentialgesetze beherrscht werden, denen im wesentlichen das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz zugrunde liegt. Die Konstanz der gewichtsprozentischen Zusammensetzungen wird deduziert, Dimerisierung, Kondensation und Erstarren werden behandelt. Die in den Dichtegleichungen auftretenden Derivationsglieder liefern eine Theorie der Elektrolyse, der Diffusion und elektrolytischen Diffusion. Die Theorie der Elastizität und der Zähigkeit wird weiter durchgebildet. Die mit den übrigen Differentialgesetzen verkoppelte Wärmegleichung ermöglicht die Behandlung der verschiedenen thermischen Erscheinungen: Wärmeleitung, Ettinghausen-Nernst-Effekt, thermoelektrische Wirkungen, Peltier- und Thomson-Effekt, chemische und andere Wärmeproduktionen. Auch die Differentialform des Entropieprinzips wird aufgestellt und seine Anwendung auf das geschlossene Gleichungssystem, wenn auch noch in wenig befriedigender Weise, erörtert. Die sogenannten chemischen Schlußgleichungen führen Jaumann zu einer Theorie der Oberflächenspannungen und zu seiner Gravitationstheorie. Diese hochbedeutsame und bisher viel zu wenig beachtete Gravitationstheorie wurde im folgenden Jahre (1912) weiter ausgebaut, es wurden aus den zugrundeliegenden Differentialgesetzen unter idealisierenden Voraussetzungen die wichtigsten Deduktionen gewonnen und deren prinzipielle Übereinstimmung mit der Erfahrung nachgewiesen. Der Schritt, den Jaumann hier macht, ist von ähnlicher klassischer Einfachheit, wie jener Maxwells,

1) Ich selbst habe 1913 gezeigt, wie sich die Jaumannschen Differentialgesetze einerseits an die Hertzschen, andererseits an die Cohnschen Gleichungen für bewegte Medien anschließen lassen, ohne daß dabei die eigenartigen Leistungen der Jaumannschen Theorie verloren gehen.

der das Ohm-Ampèresche Gesetz durch Hinzufügung eines Fluxionsgliedes in ein Nahewirkungsgesetz umformte. Er fügt zur Poissonschen Differentialgleichung des Gravitationsfeldes $4\pi k\varrho = \operatorname{div}\nabla\chi$, indem er χ als reale Zustandsvariable auffaßt, noch ein Fluxionsglied $\alpha\frac{d\chi}{dt}$ hinzu, das Energieprinzip erfordert ein weiteres Glied um das Glied $\bar{\varrho}\nabla(\beta\chi)$ der Bewegungsgleichung zur Divergenz eines Energieflusses zu ergänzen. Die eigentliche Gravitationsgleichung lautet dann:

$$\varrho\alpha\frac{d\chi}{dt} + \beta\chi\operatorname{div}(\bar{\varrho}\mathfrak{v}) + \varkappa\bar{\varrho} = \operatorname{div}(n\nabla\chi),$$

worin α und $\varkappa$ Materialkonstante, β und n im wesentlichen universelle Konstante und $\bar{\varrho}$ die Dichte vermindert um jene des Weltäthers bedeuten. Am Schlusse der Arbeit gibt er noch eine zulässige und zur Erzielung numerischer Übereinstimmung wohl erforderliche Verallgemeinerung seiner Theorie. Jaumann zeigt, daß seine Theorie eine weitgehende, dynamische Stabilisierung der Planetenbahnen einerseits und eine energetische Stabilisierung des Sonnensystems andererseits ermöglicht. Die letztere ist eine Folge des Gravitationsenergieflusses $-n\nabla\chi$, welcher aus dem Weltäther (für den das Entropieprinzip durchbrochen wird) kommt und in den ponderablen Körpern mündet. Wird die Strahlungsenergie im Weltäther allmählich absorbiert und als Gravitationsenergiefluß den Weltkörpern zurückgeschickt, so kann sich ein bestimmter stationärer Zustand einstellen. Auf Einzelheiten der Arbeit (z. B. anomale Periheldrehung) kann hier natürlich wieder nicht eingegangen werden. Betont sei nur, daß die Jaumannsche Gravitationstheorie vor den Theorien von Abraham, Nordström, Mie und Einstein entstanden ist.

Im Jahre 1918 faßt Jaumann sein bisheriges theoretisches Schaffen in einer großen Arbeit „Physik der kontinuierlichen Medien" zusammen und erweitert es noch nach verschiedenen Richtungen (neu z. B. eine Theorie der Wärmestrahlung und Lichtemission kontinuierlicher Medien). Als Physik der kontinuierlichen Medien, will er jene Richtung der theoretischen Physik bezeichnet wissen, welche die sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze darzustellen sich zur Aufgabe macht, ohne Hypothesen über die korpuskulare Struktur der Materie oder gar Elektronenhypothesen heranzuziehen. Als Begründer dieser exakten Richtung nennt er Leonhard Euler (1755), welcher die Bewegungserscheinungen in idealen Flüssigkeiten und Gasen durch Differential- und Nahewirkungsgesetze darstellte. Diesem folgen Fourier (1820) Wärmeleitung, Cauchy (1827) Bewegung ideal elastischer Medien, De Saint-Venant (1827) und Stokes (1845) Bewegung zäher Flüssigkeiten und Gase, Maxwell (1865) elektromagnetische Erscheinungen. Mit Hertz sieht Jaumann das höchste Ziel der theoretischen Forschung in der Aufstellung von Differential- und Nahewirkungsgesetzen. „Dieses Ziel würde sich nicht ändern, sondern nur schwerer erreichbar erscheinen, wenn nachgewiesen werden könnte, daß die Materie (stets oder in manchen Fällen) eine atomistische Struktur hat, vorausgesetzt, daß es keinen absolut leeren Raum gibt." „Damit die reinen Korpuskulartheorien überhaupt konsequent zu Ende geführt werden könnten, wäre die Annahme eines absolut leeren Raumes zwischen den Korpuskeln und damit die Rückkehr zu der Korpuskulartheorie des Lichtes notwendig."

Nach dieser Arbeit veröffentlichte Jaumann noch eine sehr hübsche Abhandlung über die Undulationstheorie der Alpha-Strahlen (1921), in welcher er diese Strahlen im Rahmen seiner Theorie als elektrostoffliche Wellen relativ großer Schwingungsamplitude auffaßt und speziell die für die α-Strahlen charakteristische Reichweite als Analogie zu dem Verdichtungsstoß der Schallwellen verstehen lehrt.

Im übrigen arbeitete er während seiner letzten Lebensjahre rastlos an einem Werke, das in Form eines Lehrbuches die gesamte Physik und Chemie vom Standpunkte seiner Theorie behandelt. Das etwa 2000 Seiten starke Manuskript wurde immer wieder umgearbeitet, manches ganz Neue wurde nicht veröffentlicht, sondern für das Buch aufgehoben. Inmitten neuer Pläne hat der unerbittliche Tod ihm Halt geboten, uns Zurückgebliebenen aber erwächst die Pflicht, sein nachgelassenes Werk herauszugeben und so dafür zu sorgen, daß dessen reicher Ideengehalt nicht verloren gehe.

Ich habe versucht, das Schaffen Jaumanns in großen Zügen nachzuzeichnen und bin mir der Unzulänglichkeit meines Versuches wohl bewußt. Ein wirkliches Verständnis der hervorragenden Leistungen dieses eigenartigen und stets geistvollen und anregenden Forschers kann natürlich nur das Studium seiner Arbeiten vermitteln, und ich schließe zu diesem Zwecke an meinen Nachruf ein wie ich glaube im wesentlichen vollständiges Verzeichnis seiner Veröffentlichungen. Wie als Forscher ging Jaumann auch als Mensch seine eigenen Wege und wurde darum oft mißverstanden. Naturforscher mit Leib und Seele hatte er wenig übrig für die Äußerlichkeiten des Lebens. Ich erinnere mich noch, wie unglücklich er war, als ihn unsere Hochschule für das Studienjahr 1912/13 zu ihrem Rector magnificus wählte. Neben seiner Wissenschaft und der Freude an der Natur gab es für ihn nur noch seine Familie, und mit rührender Liebe widmete er sich der Erziehung seiner beiden Söhne.

Jaumann war korrespondierendes Mitglied der Wiener Akademie der Wissenschaften, Mitglied der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen, Mitglied der Leopoldino-Karolinischen Akademie und des Fachkonsulenten-Kollegiums des technischen Museums für Industrie und Gewerbe in Wien. Im übrigen wurde ihm seitens der Fachwelt mehr Ablehnung und hartnäckiges Schweigen als Anerkennung zuteil; sein starker Optimismus, seine stets jugendfrische Arbeitskraft, seine innere Wärme bewahrten ihn glücklicherweise vor jeder Verbitterung. Von der Richtigkeit seiner Grundgedanken, von der Überlegenheit seiner Methode fest überzeugt, ging er unbeirrbar seines Weges und arbeitete unverdrossen für eine Zukunft, von der er wohl wußte, daß er sie nicht mehr erleben würde. Wer von uns vermöchte heute mit Sicherheit vorherzusagen, ob und in welchem Maße Jaumanns Schaffen künftige Generationen befruchten werde?! Das aber wissen alle, denen es vergönnt war, diesem Manne näherzutreten, daß ein hervorragender Naturforscher von uns gegangen ist, ein ganzer Mann aus einem Gusse, wie sie in unserer nervösen Zeit so selten geworden sind.

Verzeichnis der Veröffentlichungen.

I. Abhandlungen:

1. Über ein Schutzringelektrometer mit kontinuierlicher Ablesung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 95, 1887, S. 651—657 und Zeitschr. f. Elektrot. Wien 1887. H. X.
2. Entgegengekuppelte Fadenwagen zur absoluten Kraftmessung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, 1888, S. 64—68.
3. Einfluß rascher Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, 1888, S. 765—805.
4. Die Glimmentladung in Luft von normalem Druck. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, S. 1587—1626.
5. Notiz über eine Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 100, 1891, S. 1239—1243.
6. Absolutes Elektrometer mit Kuppelsuspension. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 101, 1892, S. 83—137.
7. Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend physikalischer Grundlage. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 101, 1892, S. 487—530.
8. Über das Auftreten von Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht. Jahrb. d. deutsch. math. Ges. in Prag 1892, S. 146—151.
9. Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 103, 1894, S. 317—326 und Wied. Ann. Bd. 53, 1894, S. 832.

10. Bemerkung zu der Abhandlung über Lichtemission. Wied. Ann. Bd. 54, 1895, S. 178—180.
11. Theory of radiation. Chicago, Astroph. Journ. 2, 1895.
12. Inkonstanz des Funkenpotentials. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 104, 1895, S. 7 und Wied. Ann. Bd. 55, 1895, S. 656—683.
13. Longitudinales Licht. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 104, 1895, S. 747 und Wied. Ann. Bd. 57, 1896, S. 147—184.
14. Réponse à la remarque d. M H. Poincaré sur la théorie des rayons cathodiques. C. R. Bd. 122, 1896, p. 74—75.
15. Réponse aux observations de M. H. Poincaré sur la théorie des rayons cathodiques. C. R. Bd. 122, 1896, p. 517—520.
16. Elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 105, 1896, S. 291—306 und Wied. Ann. Bd. 59, 1896, S. 252.
17. Déviation électrostatique des rayons cathodiques. Réponse à M. H. Poincaré. C. R. Bd. 122, 1896, p. 988—990.
18. Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen. Wied. Ann. Bd. 61, 1897, S. 204—205.
19. Automatische Quecksilberluftpumpe. Zeitschr. f. Instrum. 1897, S. 243—247.
20. Zu den Bemerkungen von Hrn. R. Swyngedauw über elektrische Entladung. Wied. Ann. Bd. 62, 1897, S. 396—406.
21. Über die Interferenz und die elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 106, 1897, S. 533 und Wied. Ann. Bd. 64, 1898, S. 262—278.
22. Interferenz der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 107, 1898, S. 917—1014 und (im Auszuge) Wied. Ann. Bd. 67, 1899, S. 741—780.
23. Vom Lichtäther und vom Feuerstoff. Lotos 1899, Nr. 3 und Periodische Blätter, Wien, Bd. 8, 1903, S. 193—203.
24. Rotierendes Magnetfähnchen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 108, 1899, S. 1529—1534 und Drudes Ann. Bd. 2, 1900, S. 96.
25. Zur Theorie der Lösungen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 109, 1900, S. 512 und Drudes Ann. Bd. 3, 1900, S. 578—617.
26. Über die Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 111, 1902, S. 215 und Drudes Ann. Bd. 8, 1902, S. 752—767.
27. Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. Wien, Sitz.-Ber. Bd. 114, 1905, S. 1635—1684. Neubearbeitung in Drudes Ann. Bd. 19, 1906, S. 881—917.
28. Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. II. Mitteilung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 115, 1906, S. 337—390.
29. Notiz über die Verdampfungsgeschwindigkeit überhitzten Wassers. Phys. Zeitschr. Bd. 7, 1906, S. 241—242.
30. Strahlungen in starken elektromagnetischen Feldern. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 116, 1907, S. 389—508.
31. Elektromagnetische Theorie. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 117, 1908, S. 379—543.
32. Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 120, 1911, S. 385—528.
33. Theorie der Gravitation. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 121, 1912, S. 95—181.
34. Die neueren Anschauungen über das Ende der Welt. Inaug.-Ber. d. deutsch. Techn. Hochsch. in Brünn 1912, S. 24—36 und englisch in Smithsonian Report for 1913 Washington, p. 213.
35. Feststellung einer Priorität in der Gravitationstheorie. Phys. Zeitschr. Bd. 15, 1914, S. 159—160.
36. Über Dyaden und Dyadenrechnung. Arch. d. Math. u. Phys. Bd. 25, 1916, S. 33—42.
37. Physik der kontinuierlichen Medien. Wien. Denkschr. Bd. 95, 1918, S. 461—562.
38. Zur Undulationstheorie der Alphastrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 130, 1921, S. 189—216.

II. Bücher:

1. Grundriß der Naturlehre 1890. Tempsky, Prag, Wien; Freytag, Leipzig. (Gemeinsam mit E. Mach, S. 204—335 von Jaumann.)
2. Leichtfaßliche Vorlesungen über Elektrizität und Licht. 1902. Barth, Leipzig. (375 Seiten.)
3. Die Grundlagen der Bewegungslehre. 1905. Barth, Leipzig. (421 Seiten.)

Brünn, Phys. Inst. d. Deutschen Techn. Hochschule, im November 1924.

(Eingegangen 27. November 1924.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Von Otto Redlich.

1. Während der thermodynamische Teil der Theorie der Elektrolyte von **Debye** und **Hückel** bereits zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen gefunden hat[1]), liegt für die Theorie der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolytlösungen[2]) nur die von den genannten Autoren selbst vorgenommene Anwendung auf die Leitfähigkeitswerte von wässerigen Lösungen vor. Da **Debye** und **Hückel** aus den vorliegenden Daten für jedes Salz zwei individuelle Konstanten (b und β) berechnen, schien es im Zusammenhang mit im Gange befindlichen Untersuchungen über Leitfähigkeit und Dissoziation von Elektrolyten in nichtwässeriger Lösung wünschenswert, zunächst den Geltungsbereich der Theorie ohne Anwendung von individuellen Konstanten, die aus den experimentellen Daten bestimmt werden, abzugrenzen. Es ergibt sich, daß man die Leitfähigkeit der verdünntesten Lösungen ein-einwertiger Salze tatsächlich befriedigend darstellen kann, wenn man eine einzige universelle Konstante einführt, die zwar theoretisch begründet, aber nicht aus der Theorie berechenbar ist, sondern aus den Messungsergebnissen bestimmt werden muß.

Da der so bestimmte Geltungsbereich klein ist (ein Umstand, der dadurch begründet ist, daß **Debye** und **Hückel** nur das erste Glied einer ziemlich schlecht konvergierenden Reihe berechnen), schien es wünschenswert, das Anwendungsgebiet der Theorie durch Entwicklung der zweiten Näherung zu erweitern. Im folgenden wird gezeigt, daß die Berechnung des Gliedes zweiter Ordnung in $\sqrt{c}$ tatsächlich möglich ist, wenn man die erfahrungsgemäße Gültigkeit des **Ohm**schen Gesetzes berücksichtigt. Die auf diesem Wege ohne Einführung weiterer willkürlicher Konstanten gefundene Formel steht bis zu Konzentrationen von einigen Hundertstel bis zu einem Zehntel Mol im Liter in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen.

1) P. **Debye** und E. **Hückel**, I. Phys. Zeitschr. **24**, 185, 1923; P. **Debye** ibid. **25**, 97, 1924; O. **Schärer** ibid. **25**, 145, 1924; Ph. **Groß** und O. **Halpern** ibid. **25**, 393, 1924; A. A. **Noyes** J. A. C. S. **46**, 1080, 1098, 1924.

2) P. **Debye** und E. **Hückel**, II. Phys. Zeitschr. **24**, 305, 1923.

Bezeichnungen.

c	Konzentration (Mol im Liter)
λ	Leitfähigkeit (im absoluten Maßsystem)
Λ	Molare Leitfähigkeit in $\frac{1}{\Omega}$
Λ_0	Grenzleitfähigkeit
$\gamma = \frac{\Lambda\eta}{\Lambda_0\eta_0}$	Leitfähigkeitskoeffizient (experimentell)
γ'	„ (in 1. Näherung ber.)
γ''	„ (in 2. Näherung ber.)
D	Dielektrizitätskonstante
η	Innere Reibung
$\mathfrak{N}$	Loschmidtsche Zahl pro Mol
ε	Elektrisches Elementarquantum
$e_k = z_k\varepsilon$	Ionenladung
n_i	Anzahl der Ionen im cm³
$\bar{n}_i = \nu_i n$	Durchschnittliche Anzahl der Ionen im cm³
$\mathfrak{E}, X$	Spannungsgefälle
$\mathfrak{v}_i, v_i$	Ionengeschwindigkeit
ϱ_i	Reibungskonstante
ψ_k	Ionenpotential in der Umgebung eines Ions der k-ten Gattung

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\Sigma\bar{n}_i e_i^2$$

$$w_1 = \frac{\Sigma\nu_i z_i^2\varrho_i}{\sqrt{\Sigma\nu_i\Sigma\nu_i z_i^2}}\cdot\frac{\sum\frac{\nu_i z_i^4}{\varrho_{i2}}}{\sum\frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}$$

$$w_2 = \sqrt{\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\Sigma\nu_i}}$$

$$\varrho = \frac{\Sigma\nu_i z_i^2\varrho_i}{\Sigma\nu_i z_i^2}$$

$$b = \frac{\sum\frac{\nu_i z_{i2}}{\varrho_i}b_i}{\sum\frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}.$$

Für Wasser bei 18°C wurde $D = 81{,}29$; $\eta = 0{,}0106$ gesetzt.

Folgerungen aus dem Ohmschen Gesetz.

2. Die Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{1}{X}\Sigma n_i e_i v_i \qquad (1)$$

ist nach dem **Ohm**schen Gesetz unabhängig von dem Spannungsgefälle X. Da auch die Überführungszahlen von der Spannung unab-

hängig sind[1)] [2)], ist auch der Quotient

$$\vartheta_i = \frac{v_i}{X} \qquad (2)$$

eine von dem Absolutbetrag der Spannung ebenso wie der Ionengeschwindigkeit unabhängige Funktion der Konzentrationen und der individuellen Eigenschaften der vorhandenen Ionen. Es folgt ferner (diese Schlußfolgerung ist für die Berechnung der zweiten Näherung von ausschlaggebender Bedeutung), daß man die Leitfähigkeit in voller Allgemeinheit berechnen kann, indem man für v_i einen beliebigen Wert wählt; man kann also auch die Leitfähigkeit als den Grenzwert für verschwindendes v_i

$$\lambda = \lim_{v_i=0} \frac{1}{X} \sum n_i e_i v_i$$

bestimmen.

Da die Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes in der allgemeinen Form

$$\mathfrak{K} = \varrho \mathfrak{v}$$

auf molekulare Vorgänge nur für Gleichgewichtszustände bewiesen ist (vgl. diese Zeitschr. **26**, 155, 1925), hat man für das vorliegende Problem zunächst allgemein zu setzen

$$K = \varrho_1 v + \varrho_2 v^2 + \cdots,$$

da man aber berechtigt ist, in den folgenden Ableitungen die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_i$ beliebig klein zu wählen, gewinnt wiederum das allgemeine Stokessche Gesetz Geltung:

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i \mathfrak{v}_i. \qquad (3)$$

Die erste Näherung.

3. Die Theorie von Debye und Hückel liefert für die Leitfähigkeit von verdünnten Elektrolytlösungen in erster Näherung den Ausdruck

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{\sum \nu_i} \sqrt{c}. \qquad (4)$$

In zweiter Näherung wird zu setzen sein

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{\sum \nu_i} \sqrt{c} + \beta \sum \nu_i \cdot c. \qquad (5)$$

Die Konstante β wird durch die ursprüngliche Theorie nicht bestimmt. Ihre Berechnung aus den experimentellen Daten (D.H.p. 320) zeigt, daß sie auf Leitfähigkeitswerte ein-einwertiger Salze bis zu Konzentrationen von einigen Tausendstel Mol im Liter ohne Einfluß ist. Für die Konstante α gilt (D.H.p. 317)

$$\alpha = \Lambda_0 [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8 b w_2]. \quad (18^0\text{C})$$

Berechnet man den hydrodynamischen Ionenradius b aus dem Stokesschen Gesetz

$$\mathfrak{K}_i = 6\pi\eta b_i \mathfrak{v}_i,$$

so erhält man bei Verwendung von Gl. (4) auch in dem Bereich, in dem β ohne Einfluß ist, kleine aber systematische Abweichungen von den Messungsergebnissen.

4. Man wird diese Unstimmigkeit mit Debye und Hückel dem Umstande zuschreiben, daß das Stokessche Gesetz auf Körper von molekularen Dimensionen nicht mehr anwendbar ist. In § 2 wurde jedoch gezeigt, daß die allgemeine Form

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i \mathfrak{v}_i \qquad (3)$$

auch auf das vorliegende Problem anzuwenden ist.

Man kann also, zunächst rein formal, setzen

$$\mathfrak{K}_i = 6\pi\eta \frac{b_i}{\varphi_i} \mathfrak{v}_i; \quad \varrho_i \varphi_i = 6\pi\eta b_i, \qquad (6)$$

wobei φ_i einen von v_i unabhängigen Korrekturfaktor bezeichnet. Es liegt nahe, φ_i für alle Ionen gleicher Wertigkeit gleich anzunehmen, also

$$\varphi_i = \varphi \qquad (7)$$

zu setzen. Dann erhält man aus den Gleichungen

$$b_i = \frac{\varrho_i \varphi}{6\pi\eta} \quad \text{und} \quad \Lambda_0 = \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}$$

den Wert

$$b = \frac{\sum \frac{\nu_i z_i^2 b_i}{\varrho_i}}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}} = \varphi \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{6\pi\eta \cdot \Lambda_0}$$

$$= 76{,}7 \cdot \varphi \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\Lambda_0} \cdot 10^{-8} \quad (18^0\text{C}) \qquad (8)$$

oder

$$\alpha = \Lambda_0 \left[0{,}278\, w_1 + \frac{35{,}6}{\Lambda_0} \varphi w_2 \frac{\sum \nu_i z_i^2}{2}\right] \qquad (9)$$

5. Der Korrekturfaktor φ wurde aus den für KCl vorliegenden Daten ermittelt. Die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Lösungen läßt sich durch die Gleichung

$$\Lambda = 129{,}90 [1 - 0{,}468 \sqrt{2c} + 0{,}385 \cdot 2c] \qquad (10)$$

befriedigend wiedergeben (Tabelle I). Aus der Gleichung

$$0{,}468 = 0{,}278 \cdot 1{,}00 + \frac{35{,}6}{129{,}90} \cdot \varphi \cdot 1{,}00$$

berechnet sich $\varphi = 0{,}694$.

1) Im folgenden wird wiederholt ohne besondere Erwähnung von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier Ionen unabhängig von deren Absolutbetrag ist.

2) Bei Anwendung des Stokesschen Gesetzes und bei andrer Gelegenheit wird die Größe $\mathfrak{v}$ als wirkliche, nicht nur als mittlere Ionengeschwindigkeit aufgefaßt. In der oben (Anm. 2) zitierten Abhandlung wird der gleiche Vorgang eingehalten.

Tabelle I.

Leitfähigkeit von Kaliumchlorid.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
ber.	129,517	129,297	129,163	129,050	128,70	128,03	127,28	126,25	123,32	122,30	119,7	115,7	112,9
beob.	,515	,324	,176	,036	,70	,04	,27	,24	,34	·37	,9	,6	111,8
Diff.	+0,002	—0,027	—0,013	+0,014	0,00	—0,01	+0,01	+0,01	—0,02	—0,07	— 0,2	+0,1	+1,1

Tabelle II.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
KCl γ'	0,99710	9,99532	0,99427	0,9934	0,9906	0,9855	0,9795	0,9710	0,9532	0,9336	0,9064	0,8520	0,7907
γ	99704	99556	99443	9934	9908	9857	9798	9718	9572	9421	9230	8899	8607
$1000(\gamma'-\gamma)$	+0,06	·0,24	—0,16	0	—0,2	—0,2	—0,3	—0,8	—4,0	—8,5	—16,6	—37,9	—70,0
$LiCl$ γ'				9917	9881	9813	9736	963	941	917	882	813	736
γ				9915	9885	9819	6750	966	949	932	911	878	846
$1000(\gamma'-\gamma)$				+0,2	—0,4	—0,6	—1,4	—3	—8	—15	—29	—65	—110
KNO_3 γ'				9933	9905	9850	9788	970	953	933	905	850	788
γ				9929	9904	9845	9783	970	953	935	911	867	824
$1000(\gamma'-\gamma)$				+0,4	+0,1	+0,5	+0,5	0	0	—2	—6	—17	—36

Mit Hilfe dieses Wertes wurde nach der Formel

$$\gamma' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - \sqrt{2c}\left[0{,}278 w_1 + \frac{24{,}7}{\Lambda_0}\right] \quad (18^0 \mathrm{C}) \qquad (11)$$

der Leitfähigkeitskoeffizient von KCl, von dem stark hydratisierten $LiCl$ und von dem wenig hydratisierten KNO_3 berechnet. Man entnimmt der Tabelle II, daß die Theorie von Debye und Hückel die Leitfähigkeit in einem allerdings nur kleinen Bereich wiedergibt, wenn man das Stokessche Gesetz mit dem angegebenen empirischen Korrekturfaktor anwendet.

Über das Potential der Ionen im Gleichgewichtszustande[1][2]).

6. Der Theorie von Debye und Hückel liegt die Fundamentalannahme zugrunde, daß das elektrostatische Potential ψ_k in der Umgebung eines hervorgehobenen Ions der k-ten Gattung mit Hilfe des zeitlichen Mittelwertes der Ionendichte an Stelle des Momentanwertes berechnet werden kann (D.H. pp. 190, 193). Der zeitliche Mittelwert der Anzahl der Ionen i-ter Gattung, der ebenso wie ψ_k als Funktion der Entfernung r vom hervorgehobenen Ion aufgefaßt wird, hat nach dem Maxwell-Boltzmannschen Theorem den Wert

$$n_i^0 = \bar{n}_i e^{-\frac{e_i \psi_k^0}{kT}}. \qquad (12)$$

1) Im Interesse einer klaren Darstellung konnte die gelegentliche Wiederholung einzelner Punkte der Debye-Hückelschen Ableitungen nicht vermieden werden.

2) Durch den oberen Index 0 werden die auf den Gleichgewichtszustand bezüglichen Größen gekennzeichnet.

Führt man diesen Ausdruck in die Poissonsche Gleichung

$$\Delta \psi_k^0 = -\frac{4\pi}{D} \sum n_i^0 e_i \qquad (13)$$

ein, so erhält man

$$\Delta \psi_k^0 = -\frac{4\pi}{D} \sum \bar{n}_i e_i \cdot e^{-\frac{e_i \psi_k^0}{kT}} \qquad (14)$$

oder für binäre Elektrolyte, auf die wir uns später beschränken werden, in zweiter Näherung, für andre Elektrolyte in erster Näherung

$$\psi_k^0 = \frac{e_k}{D} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \qquad (15)$$

Das Potential ψ_k^0 ist für den Volumbereich $r \geq a_k$ definiert; andere Ionen, etwa ein Ion der Gattung i, können sich dem hervorgehobenen Ion bis auf eine Entfernung $\frac{a_k + a_i}{2}$ nähern; in der Umgebung dieser beiden Ionen ist dann das elektrostatische Potential durch die von einander verschiedenen Ausdrücke ψ_k^0 und ψ_i^0 bestimmt; es gibt also keinen noch so kleinen Volumbereich, in welchem die Funktion ψ_k^0 einen exakten Wert für das Potential angeben würde; ψ_k^0 liefert vielmehr einen Mittelwert, dessen Anwendbarkeit nicht von vornherein feststeht, sondern (für die thermodynamische Elektrolyttheorie) a posteriori bewiesen ist.

Das Potential in einem beliebig herausgegriffenen Punkt einer Elektrolytlösung hat im Mittel den Wert Null; nur an der Stelle, an der sich ein Ion befindet, hat das von den Wirkungen der Ionen aufeinander

herrührende Zusatzpotential im Mittel einen endlichen Wert, weil die Wahrscheinlichkeit für Auftreten eines Ions in der Umgebung des hervorgehobenen Ions eben wegen der Anwesenheit desselben für verschieden geladene Ionen verschieden ist. Die obige Ableitung bezieht sich nur auf Ionenwirkungen, die sich kugelsymmetrisch in bezug auf das hervorgehobene Ion zusammensetzen lassen[1]).

Für die elektrische Energie eines Ions (durch die der thermodynamische Teil der Theorie vollkommen bestimmt ist) ist nur der durch kugelsymmetrische Einflüsse bedingte Potentialwert an der Stelle eines hervorgehobenen Ions maßgebend. In der Theorie der Leitfähigkeit werden sich jedoch Fälle nachweisen lassen, in denen prinzipiell nicht dieser Wert, sondern dem oben Gesagten entsprechend für das Potential der Wert Null und demzufolge für die Ionendichte der Wert $\bar{n}_i$ zu verwenden ist (vgl. § 9).

Die zweite Näherung in der Leitfähigkeitstheorie.

7. Da man nach § 2 die Berechnung der Leitfähigkeit unbeschadet der Allgemeinheit bei beliebig kleiner Geschwindigkeit v_k eines Ions der k-ten Gattung durchführen kann, entwickeln wir das Ionenpotential ψ_k und die Anzahl der Ionen in der Volumeinheit n_i nach v_k, wobei wir Glieder höherer als erster Ordnung in v_k weglassen können:

$$\left.\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + v_k \psi_k' \\ n_i &= n_i^0 + v_k \tau_i \end{aligned}\right\} . \qquad (16)$$

Unter Verwendung von (12) findet man

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad} \psi_k &= \operatorname{grad} \psi_k^0 + v_k \operatorname{grad} \psi_k' \\ \operatorname{grad} n_i &= \operatorname{grad} n_i^0 + v_k \operatorname{grad} \tau_i \\ &= -\frac{n_i^0 e_i}{kT} \operatorname{grad} \psi_k^0 + v_k \operatorname{grad} \tau_i \\ \frac{\partial n_i}{\partial x} &= -\frac{n_i^0 e_i}{kT}\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x} + v_k \frac{\partial \tau_i}{\partial x} . \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

8. Die auf ein Ion unter dem unmittelbaren Einfluß des äußeren Feldes wirkende Kraft hat den Betrag $e_k \mathfrak{E}$. Betrachtet man um ein Ion gelegte konzentrische Kugelschalen, so findet man entsprechend § 6, daß in der Nähe des Ions mehr entgegengesetzt als gleichnamig geladene Ionen auftreten. Die unter dem Einfluß des äußeren Feldes auf die umgebenden Ionen wirkende Kraft ist demnach nicht gleich Null, sondern besitzt einen der Kraft $e_k \mathfrak{E}$ entgegengesetzt bezeichneten Wert. Der der Gegenbewegung der umgebenden Ionen entsprechende Impuls wird auf das Lösungsmittel übertragen, sodaß die relative Strömungsgeschwindigkeit des hervorgehobenen Ions gegen das Lösungsmittel erhöht und demnach die Reibung vergrößert wird. Diese Wirkung der Ionenatmosphäre kann also als zusätzliche Reibungskraft $\mathfrak{R}_k$ ($\mathfrak{R}_k < 0$) aufgefaßt werden (D. H. p. 312).

Die auf die Volumeinheit der Lösung in der Umgebung des Ions ausgeübte Kraft hat den Betrag

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \cdot \Sigma n_i e_i = -\frac{D \mathfrak{E}}{4\pi} \Delta \psi_k . \qquad (18)$$

Da $\mathfrak{E}$ nach (2) proportional v_k ist, kann man ψ_k durch ψ_k^0 ersetzen und erhält unter Verwendung von (15)

$$\mathfrak{F} = -\frac{D \mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \varkappa^2 \psi_k^0 . \qquad (19)$$

Aus dieser Gleichung und den Stokesschen hydrodynamischen Gleichungen

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{v}_k = -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F} ,$$
$$\operatorname{div} \mathfrak{v}_k = 0$$

berechnet man unter Verwendung von (15) nach Debye und Hückel (pp. 312—315) den Wert

$$\mathfrak{R}_k = D \mathfrak{E} b_k \left[\frac{d}{dr}(r \psi_k^0)\right]_{r=b_k} \qquad (20)$$

oder in zweiter Näherung

$$\mathfrak{R}_k = -e_k \mathfrak{E} \cdot \varkappa b_k (1 - \varkappa b_k). \qquad (21)$$

Man bemerkt, daß $\mathfrak{R}_k$ nach (2) der Ionengeschwindigkeit v_k proportional ist und daß

$$\operatorname{div} \mathfrak{R}_k = 0, \qquad (22)$$

weil $\mathfrak{R}_k$ von den Koordinaten nicht abhängt.

9. Im folgenden werden für das Ionenpotential und die Ionendichte die Bezeichnungen Ψ_k und N_i verwendet, solange noch nicht entschieden ist, ob für das Gleichgewichtspotential Ψ_k^0 der durch (14) bestimmte Wert ψ_k^0 oder nach § 6 (Ende) der Wert Null zu setzen ist.

Die Berechnung des Ionenpotentials stützt sich auf Grundgleichung (D. H. p. 307)

$$\varrho_i \frac{\partial N_i}{\partial t} = \operatorname{div} (kT \operatorname{grad} N_i - N_i \mathfrak{K}_i) . \qquad (23)$$

Da $\frac{\partial N_i}{\partial t}$ auch kugelsymmetrischen Einflüssen unterliegt, ist es jedenfalls durch die Größe $\frac{\partial n_i}{\partial t}$ zu ersetzen. Wir transformieren auf ein Koordinatensystem, welches sich in der x-Richtung (= $\mathfrak{v}$-Richtung) mit der Geschwindigkeit v_k bewegt. Dann ist $\frac{\partial}{\partial t} = -v_k \frac{\partial}{\partial x}$, die Ableitungen nach den alten Koordinaten sind denen nach den neuen beziehungsweise gleich; die in

1) Vgl. W. Wessel, Phys. Zeitschr. 25, 271, 1924.

der obigen Gleichung vorkommenden Größen sind in bezug auf das bewegte Koordinatensystem stationär, da wir annehmen, daß das Ion immer von der gleichen Ionenatmosphäre umgeben ist. Es ergibt sich also in den neuen Koordinaten

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i}{\partial x} = kT\Delta N_i - \operatorname{div}(N_i \mathfrak{K}_i).$$

Berücksichtigt man, daß $\mathfrak{K}_i$ nach (3) v_k proportional ist, so kann man unter Einführung von (16) und unter Hinweglassung von Gliedern, die v_k^2 proportional sind, setzen

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i^0}{\partial x}$$
$$= kT\Delta N_i^0 + kT\, v_k \Delta\tau_i - \operatorname{div}(N_i^0 \mathfrak{K}_i). \qquad (24)$$

Nach dieser Gleichung muß ΔN_i^0 proportional v_k sich ändern; da N_i^0 von v_k wesentlich unabhängig ist, muß also entsprechend § 6 an dieser Stelle $\Delta N_i^0 = 0$ gesetzt werden; der durch (12) definierte Wert würde zu einem prinzipiell unmöglichen Resultat führen.

Die auf das Ion wirkende Kraft $\mathfrak{K}_i$ setzt sich aus der äußeren elektrischen Kraft $e_i\mathfrak{E}$, der Zusatzreibung $\mathfrak{R}_i$ und der von der Ionenatmosphäre ausgeübten Coulombschen Kraft $-e_i \operatorname{grad}\psi_k$ zusammen; unter Verwendung von (3) und (16) erhält man

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i \mathfrak{v}_i = e_i\mathfrak{E} + \mathfrak{R}_i - e_i \operatorname{grad}\Psi_k^0$$
$$- e_i v_k \operatorname{grad}\psi_k'. \qquad (25)$$

Man folgert hieraus nach dem genau gleichen Verfahren wie oben $\operatorname{grad}\Psi_k^0 = 0$. Es ist übrigens von vornherein einzusehen, daß kugelsymmetrische Einflüsse zu einer Bewegung in einer ausgezeichneten Richtung nicht unmittelbar beitragen können, sodaß also für Potential und Ionendichte in diesem Fall nur die durch die Bewegung bedingten Zusatzglieder maßgebend sind. Nimmt man also an, daß der durch (12) bestimmte kugelsymmetrische Anteil des Konzentrationsgefälles auch zu der auf der rechten Seite der Gleichung (24) stehenden Divergenz nichts beitragen kann, so hat man $\bar{n}_i$ für N_i^0 zu setzen,[1]) sodaß man statt (24) die Gleichung

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = kT\, v_k \Delta\tau_i - \bar{n}_i \operatorname{div}\mathfrak{K}_i$$

erhält.

Wegen $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$ und (22) kann man unter Berücksichtigung von (17) statt dessen schreiben

$$\frac{v_k}{kT}\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x} n_i^0 e_i \varrho_i = v_k \cdot kT\left(\Delta\tau_i + \frac{\bar{n}_i e_i}{kT}\Delta\psi_k'\right)$$

oder wenn man mit $\frac{4\pi e_i}{DkT}$ multipliziert und über den Index i summiert

$$\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\cdot\frac{\partial\psi_k^0}{\partial x}\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i$$
$$= \frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i + \frac{4\pi}{DkT}\sum n_i e_i^2 \cdot \Delta\psi_k'$$
$$= \frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i + \varkappa^2 \Delta\psi_k'. \qquad (26)$$

10. Die Poissonsche Gleichung

$$\Delta\psi_k = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i$$

liefert mit Hilfe von (16)

$$\Delta\psi_k^0 + v_k \Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\left(\sum n_i^0 e_i + v_k \sum \tau_i e_i\right)$$

unter Einführung der Differentialgleichung (14)

$$\Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\sum e_i \tau_i$$

oder

$$\Delta\Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i. \qquad (27)$$

Durch Addition von (26) und (27) gewinnt man die unter den gegebenen Voraussetzungen exakte Differentialgleichung für das Zusatzpotential

$$\Delta[\Delta\psi_k' - \varkappa^2\psi_k']$$
$$= -\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\cdot\frac{\partial\psi_k^0}{\partial x}\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i. \qquad (28)$$

Durch Entwicklung von n_i^0 entsprechend (12) erhält man für die auf der rechten Seite stehenden Summe

$$\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i = \sum \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i - \frac{1}{kT}\psi_k^0 \sum \bar{n}_i e_i^3 \varrho_i + \cdots \qquad (29)$$

Das erste Glied dieser Reihe ist für die 1. Näherung, das zweite für die 2. Näherung in $\sqrt{c}$ maßgebend. Für binäre Elektrolyte, deren Überführungszahl 0,5 ist, verschwindet das zweite Glied. Wir erhalten demnach in zweiter wie in erster Näherung

$$\Delta[\Delta\psi_k' - \varkappa^2\psi_k']$$
$$= -\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\frac{\partial\psi_k^0}{\partial x}\sum \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i, \qquad (30)$$

1) Diese Schlußfolgerung ist plausibel, aber nicht zwingend. Würde man nach (12) n_i^0 für N_i^0 setzen, so erhielte man auf der rechten Seite der Gl. (30) ein Zusatzglied

$$-\beta\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{-2\varkappa r}}{r^2}; \qquad 2\beta = \frac{4\pi e_k^2}{DkT}\cdot\frac{X}{v_k}\cdot\sum \bar{n}_i e_i^4.$$

Das Ionenpotential hätte dann für binäre Salze in zweiter Näherung den Wert

$$\psi_k = \psi_k^0 + v_k \psi_k' + v_k S\frac{x}{r},$$

wobei S durch die Differentialgleichung

$$\Delta S - \frac{2}{r^2}S - \varkappa^2 S = \frac{\beta}{2\varkappa}\cdot\frac{1}{r^2}\left(e^{-2\varkappa r} - 2\varkappa A - 2\varkappa B r^3\right)$$

(A, B stellen Integrationskonstanten vor) definiert ist.

wenn wir uns auf binäre Salze beschränken (kleine Abweichungen von der Überführungszahl 0,5 sind belanglos, da es sich um ein Glied der zweiten Ordnung handelt, dagegen sind Säuren und Basen von der Betrachtung ausgeschlossen). Für ψ_k^0 wird wiederum der Wert (14) gesetzt.

Es ergibt sich entsprechend der von Debye und Hückel (pp. 309, 310) durchgeführten Rechnung

$$\psi_k' = -\varrho \frac{e_k}{DkT}\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{2} - \frac{d}{d(\varkappa r)}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{1}{(\varkappa r)^2}\right\}\frac{x}{r}, \quad (31)$$

in zweiter Näherung

$$\psi_k' = \varrho \frac{e_k}{6\,DkT}\varkappa\left(1 - \frac{3\varkappa r}{4}\right)x,$$

$$\psi_k = \frac{e_k}{D}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \varrho v_k\cdot\frac{e_k}{6DkT}\varkappa\left(1 - \frac{3\varkappa r}{4}\right)x. \quad (32)$$

Hierzu tritt ein Glied const $\cdot \frac{x}{r^3}$; die Konstante verschwindet für punktförmige Ionen[1]). Die Zusatzfeldstärke beträgt, wie man unter Einführung der Randbedingungen für die Oberfläche des Ions in Analogie zum Gleichgewichtsfall (D. H. p. 192) findet,

$$-\varrho v_k\cdot\frac{e_k}{6DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k),$$

die auf das Ion wirkende Zusatzkraft hat den Wert

$$-\varrho v_k\cdot\frac{e_k^2}{6\,DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k). \quad (33)$$

11. Aus den Gleichungen (21), (25) und (33) gewinnt man schließlich an Stelle der Debye-Hückelschen Gleichung 42 (p. 316) folgende Beziehung zwischen Spannungsgefälle und Ionengeschwindigkeit

$$e_k X(1 - \varkappa b_k + \varkappa^2 b_k^2) - \varrho v_k\cdot\frac{e_k^2}{6\,DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k) = \varrho_k v_k \quad (34)$$

oder

$$\frac{v_k}{X} = \frac{e_k}{\varrho_k}\cdot\frac{1 - \varkappa b_k + \varkappa^2 b_k^2}{1 + \frac{\varrho}{\varrho_k}\cdot\frac{e_k^2\varkappa}{6\,DkT} - \frac{\varrho}{\varrho_k}\cdot\frac{e_k^2\varkappa^2}{6DkT}\cdot a_k}.$$

Setzt man in den Gliedern zweiter Ordnung (dem Umstande entsprechend, daß es sich um Korrekturglieder handelt)

$$\varrho_k = \varrho;\quad b_k = b;\quad a_k = a \quad (36)$$

so erhält man durch Entwicklung des Nenners nach $\varkappa$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1}{X}\cdot\frac{\sum n_k e_k v_k}{\sum\frac{n_k e_k^2}{\varrho_k}} \quad (37)$$

$$= 1 - \varkappa\left[\frac{\varepsilon^2}{6DkT}w_1 + bw_2\right] + \varkappa^2\left[\left(\frac{\varepsilon^2}{6DkT}\right)^2\frac{\sum\nu_i z_i^6}{\sum\nu_i z_i^2} + \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\cdot\frac{\sum\nu_i z_i^4}{\sum\nu_i z_i^2}b + b^2 + \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\cdot a\cdot\frac{\sum\nu_i z_i^4}{\sum\nu_i z_i^2}\right].$$

Unter Einführung des Wertes

$$b = \frac{53{,}2}{\Lambda_0}\cdot 10^{-8}\sum\nu_i z_i^2$$

und der andern Zahlenwerte ergibt sich

$$\gamma'' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - p\sqrt{\sum\nu_i\cdot c} + q\cdot c$$

$$p = 0{,}278\,w_1 + \frac{24{,}7}{\Lambda_0}w_2\cdot\frac{\sum\nu_i z_i^2}{2} \quad (18^0\mathrm{C}) \quad (38)$$

$$q = 0{,}150\frac{\sum\nu_i z_i^6}{2} + 0{,}135\frac{\sum\nu_i z_i^4\cdot\sum\nu_i z_i^2}{4}\cdot\frac{100}{\Lambda_0} + 0{,}123\left(\frac{\sum\nu_i z_i^2}{2}\right)^3\cdot\frac{10^4}{\Lambda_0^2} + 0{,}129\frac{\sum\nu_i z_i^4}{2}\cdot 10^8 a.$$

12. Ein Vergleich der Tabellen II (1. Näherung) und III (2. Näherung) zeigt, daß die Berücksichtigung der Einflüsse zweiter Ordnung in $\sqrt{c}$ tatsächlich eine bedeutende Ausdehnung des Bereiches zufolge hat, in dem Übereinstimmung zwischen Theorie und Messungsergebnissen besteht. Den Tabellen III und IV entnimmt man, daß die Leitfähigkeit der ein-einwertigen Salze in einem Konzentrationsbereich bis zu nahe einem zehntel Mol im Liter durch die Formel (38) sehr befriedigend wiedergegeben wird, sofern man von Salzen (KJO_3, $LiCl$) absieht, deren Überführungszahl von 0,5 stark abweicht. Man bemerkt insbesondere, daß die Formel, die an individuellen Konstanten nur die Grenzleitfähigkeit und den aus Gefrierpunktserniedrigungen berechneten statischen Ionenradius enthält, die individuellen Unterschiede der einzelnen Salze gut darstellt.

Die Leitfähigkeitsdaten sind der Zusammenstellung von Noyes und Falk, J. A. C. S. **34**, 454, 1912 entnommen, für KCl wurden überdies die Angaben von Weiland, J. A. C. S. **40**, 138, 1918 verwendet. Der Wert von a für KCl wurde der ersten Abhandlung von Debye und Hückel (p. 204) entnommen, für die andern Salze wurde a nach der Formel

$$1 - f_0 = 0{,}270\left(\frac{\sum\nu_i z_i^2}{\sum\nu_i}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\sum\nu_i\cdot c}\cdot\frac{\sum\nu_i z_i^2\sigma_i}{\sum\nu_i z_i^2}$$

nach Daten für die 0,1 n-Lösungen von Adams, J. A. C. S. **37**, 495, 1915, Hall und Harkins ibid. **38**, 2658, 1916 und Noyes und Falk, ibid. **32**, 1011, 1910 berechnet. Die genauere Formel für die Gefrierpunktserniedrigung (D. H. p. 202) würde ein wenig niedrigere Werte für a ergeben, doch kommt der Unterschied für den vorliegenden Fall kaum in Betracht. Die Zahlenwerte der Größen a, p, q, (Gl. (38)) sind in Tabelle V zusammengestellt.

1) Die an diese Konstante sich knüpfenden Folgerungen mögen in diesem Zusammenhang unerörtert bleiben.

Tabelle III.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
KCl γ''	0,99706	0,99536	0,99432	0,99344	0,99080	0,9856	0,9799	0,9720	0,9573	0,9420	0,9227	0,8927	0,8723
γ	99704	99556	99443	99344	99076	9857	9798	9718	9572	9421	9230	8899	8607
$1000(\gamma''-\gamma)$	+0,02	−0,20	−0,11	0,00	+0,04	−0,1	+0,1	+0,2	+0,1	−0,1	−0,3	+2,8	+11,6
LiCl γ''				9918	9885	9820	9750	966	948	931	910	882	874
γ				9915	9885	9819	9750	966	949	932	911	878	846
$1000(\gamma''-\gamma)$				+0,3	0,0	+0,1	0,0	0	−1	−1	−1	+4	+28
KNO_3 γ''				9933	9906	9852	9792	971	955	937	914	871	831
γ				9929	9904	9845	9783	970	953	935	911	867	824
$1000(\gamma''-\gamma)$				+0,4	+0,2	+0,7	+0,9	+1	+2	+2	+3	+4	+7

Tabelle IV.

Konzentration	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
NaCl γ''	0,9926	0,9897	0,9838	0,9774	0,969	0,952	0,935	0,916	0,885	0,869
γ	9920	9894	9835	9772	969	953	936	916	882	852
$1000(\gamma''-\gamma)$	+0,6	+0,3	+0,3	+0,2	0	−1	−1	0	+3	+17
CsCl γ''	9936	9909	9857	9802	973	958	944			
γ	9934	9911	9862	9809	972	957	940			
$1000(\gamma''-\gamma)$	+0,2	−0,2	−0,5	−0,7	+1	+1	+4			
KBr γ''	9935	9909	9857	9801	973	958	943	925	897	880
γ	9913	9891	9838	9778	970	955	940	921	888	859
$1000(\gamma''-\gamma)$	+2,2	+1,8	+1,9	+2,3	+3	+3	+3	+4	+9	+21
$KBrO_3$ γ''				9776	968	951	933	908	865	826
γ				9804	970	954	934	910	868	830
$1000(\gamma''-\gamma)$				−2,8	−2	−3	−1	−2	−3	−4
$KClO_3$ γ''	9932	9903	9849	9787	970	954	936	912	871	832
γ	9919	9895	9839	9776	969	952	933	910	866	827
$1000(\gamma''-\gamma)$	+1,3	+0,8	+1,0	+1,1	+1	+2	+3	+2	+5	+5
KJO_3 γ''	9917	9883	9816	9741	964	943	921	891	836	781
γ	9913	9882	9819	9750	965	946	928	903	860	819
$1000(\gamma''-\gamma)$	+0,4	+0,1	−0,3	−0,9	−1	−3	−7	−12	−24	−38
$NaJO_3$ γ''	9907	9880	9811	9735	963	942	912	891	837	788
γ	9908	9876	9797	9714	960	939	917	890	842	801
$1000(\gamma''-\gamma)$	+0,1	+0,4	+1,4	+2,1	+3	+3	−5	+1	−5	−13

Tabelle V.

	$a \cdot 10^8$	p	q
KCl	3,76	0,468	0,816
LiCl	7,5	592	1,38
KNO_3	0,8	473	0,43
NaCl	5,2	527	1,05
CsCl	4,3	463	0,87
KBr	4,3	465	0,88
$KBrO_3$	1,5	515	0,56
$KClO_3$	1,2	488	0,50
KJO_3	0,2	589	0,44
$NaJO_3$	0,4	606	0,59

Für *KCl* wurde die Grenzleitfähigkeit 129,90 Gl. (10) zugrunde gelegt; bei *CsCl* wurde der merklich zu hohe Wert 133,5 (Noyes und Falk) durch den nach Gl. (5) berechneten (D. H. p. 320) 133,08 ersetzt. Im übrigen wurden die von Noyes und Falk angegebenen Grenzleitfähigkeiten benützt. Die Verwendung der nach (5) extrapolierten Werte würde bei einigen Salzen (insbesondere bei *KBr*) eine Verbesserung der Übereinstimmung herbeiführen.

Die Weiterführung der angewendeten Näherungen, die Ausdehnung auf andere Elektrolyttypen und die Anwendung auf ein umfangreicheres Zahlenmaterial sind in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie von Debye und Hückel liefert ohne Verwendung von willkürlichen individuellen Konstanten eine gute Darstellung der für die verdünntesten Lösungen ein-einwertiger Salze vorliegenden Leitfähigkeitswerte, wenn man die hydrodynamischen Ionenradien b nach dem modifizierten Stokesschen Gesetz $\mathfrak{K}\varphi = 6\pi\eta b \mathfrak{v}$ bestimmt. Der empirische Korrekturfaktor φ der aus den Leitfähigkeitswerten eines Salzes (*KCl*) zu 0,694 berechnet wird, hat für alle ein-einwertigen Salze Geltung.

2. Unter Berücksichtigung des Ohmschen Gesetzes wird die Differentialgleichung für das Leitfähigkeitsproblem aufgestellt. Die Lösung wird bis zur zweiten Näherung für binäre Salze entwickelt. Das Ergebnis steht mit den für ein-einwertige Salze vorliegenden Messungen in einem Konzentrationsbereiche bis nahe 0,1 Mol im Liter in bester Übereinstimmung. Die Formel zweiter Näherung enthält (abgesehen von φ) keine willkürliche Konstante.

Wien, Techn. Hochsch., Lab. f. phys. Chem.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.

(Berichtigung und Ergänzung.)

Von A. Goetz.

In einer früher an diesem Ort veröffentlichten Abhandlung über die glühelektrische Elektronenemission, insbesondere bei den Schmelzpunkten einiger Metalle[1]), habe ich den Verlauf der Elektronenemission als Funktion der Temperatur der Kathode in einem Intervall beschrieben, innerhalb dessen der Schmelzpunkt des Kathodenmaterials sich befand. Eine sich hierbei erweisende Änderung des Sättigungsstromes konnte mittels der Richardsonschen Emissionsgleichung auf eine Änderung ihrer beiden Konstanten — entweder der Zahl der Leitungselektronen N oder der glühelektrischen Austrittsarbeit γ — durch die logarithmische Darstellung der Gleichung zurückgeführt werden. Es wird nämlich diese Gleichung:

$$J = N \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{RT/2m\pi} \cdot e^{-\gamma/RT} \qquad (1)$$

durch Logarithmierung umgewandelt in:

$$\lg J - 0{,}5 \lg T = \lg (N \cdot \varepsilon) + {}^1/_2 \lg (R/2\pi m) - \gamma/R \lg e \cdot 1/T; \qquad (2)$$

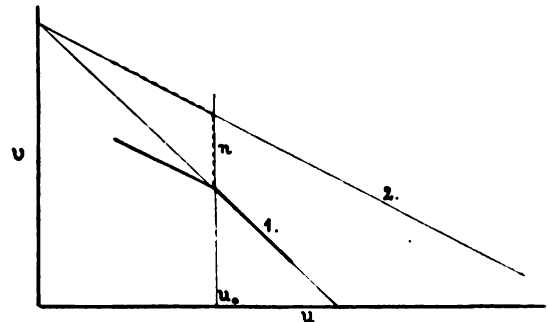
dieser Ausdruck entspricht der Gleichung der Geraden:

$$v = a - bu, \qquad (3)$$

wobei in a die Konstante N und in b die Konstante γ enthalten sind. Solange diese beiden einzigen Größen, deren Änderung durch z. B. das Schmelzen möglich ist, konstant bleiben, wird der Emissionsverlauf eine Gerade bilden, eine Änderung von γ wird eine Richtungsänderung derselben, eine von N eine Parallelverschiebung hervorrufen.

Die in der erwähnten Arbeit veröffentlichten Diagramme ergaben für den Schmelzpunkt eine Richtungsänderung der Geraden in dem Sinne, daß oberhalb dieses Punktes die Gerade flacher verlief, d. h. der Anstieg der Emission mit der Temperatur war oberhalb dieses Punktes kleiner als im festen Stoff. Hierdurch wurde ich damals zu dem formal unrichtigen Schluß gebracht, daß oberhalb des Schmelzpunktes die Austrittsarbeit größer geworden sei[2]). In Wirklichkeit bedeutet aber ein kleinerer Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszisse, daß die Austrittsarbeit beim geschmolzenen Metall kleiner geworden ist, was durch die Vergrößerung des Energieinhalts des emittierenden Materials um die Schmelzwärme auch plausibler ist als die ursprüngliche Deutung.

Wie ich in meiner Arbeit ausführlich dargelegt habe, ist der kontinuierliche Übergang der Emissionsgeraden oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes vom Standpunkte der Richardsonschen Gleichung aus unerklärbar. In nebenstehender Figur sei Gl. (2) für zwei



verschiedene Werte von γ dargestellt. Die stark ausgezogenen Geraden stellen den qualitativen Verlauf der gemessenen Kurven dar. Da u reziproke Temperaturen bedeutet, so liegen rechts die niedrigen, links die hohen Temperaturen. Bei u_0 sei der Schmelzpunkt. Die Emission entspricht also für den festen Stoff einer Austrittsarbeit, welche der Neigung der Geraden 1 entspricht. Oberhalb des Schmelzpunktes entspricht sie der Geraden 2. Wenn nun die Emissionsänderung nur durch die Änderung von b in Gl. (3), d. h. von γ in (2) bedingt wäre, so müßte im Schmelzpunkt die Emission sprunghaft von 1 auf 2 steigen, also den punktiert gezeichneten Verlauf annehmen. Hierdurch wäre der physikalischen Bedingung, daß nämlich bei plötzlicher Verringerung der Austrittsarbeit die Elektronenemission steigen muß, Genüge getan. Die Emissionen werden erst bei $u = 0$ für alle Austrittsarbeiten gleich groß.

Dieser Sprung fehlt nun in Wirklichkeit und ist — wie inzwischen v. Laue[1]) nachgewiesen hat — thermodynamisch nicht denkbar. Im Sinne der Richardsonschen Gleichung kann das aber nur heißen, daß die Konstante N um soviel sinkt (in der Figur um n), daß der durch die Verringerung der Austrittsarbeit bedingte Zuwachs kompensiert wird. Da diese Deutung sehr unwahrscheinlich ist, weil man einen funktionellen Zusammenhang zwischen N und γ vorerst nicht konstruieren kann, so kann die Diskrepanz nur darauf zurückgeführt werden, daß die Gleichung (1) wohl formell den Emissionsverlauf für ein Intervall, das keine Zustands-

1) Goetz, Phys. Zeitschr. **24**, 377, 1923.
2) Den Hinweis auf diesen Irrtum verdanke ich befreundeten Mitgliedern des Physikalischen Instituts in Jena.

1) v. Laue, Sitzungsber. d. Preuß. Ak. d. Wiss. **32**, 334, 1923.

änderung einbegreift, richtig wiedergibt, daß sie aber versagt, sobald dies nicht der Fall ist.

Von der hier berichtigten Aussage über das Vorzeichen der Änderung der Austrittsarbeit wird der sonstige Inhalt der Arbeit nicht berührt.

Es sei nun noch auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß bei dem untersuchten Umwandlungspunkt — dem A_4-Punkt des reinen Eisens — eine ähnliche Diskrepanz eintritt. Hier ist die Umwandlung des flächenzentrierten γ-Eisengitters in das raumzentrierte δ-Eisengitter mit einer Parallelverschiebung der Emissionsgeraden verbunden[1]. Dieser Vorgang müßte — da er auf eine Verringerung von N deutet — mit einer sprunghaften Verkleinerung des Sättigungsstromes verbunden sein, d. h. die Gerade müßte eine scharf ausgeprägte Diskontinuität besitzen. Die große Zahl der in diesem Bereich gemachten Beobachtungen läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß diese Diskontinuität übersehen sei. Trotz Eliminierung der Wärmetönung bleibt die Emission von 1400^0 bis etwa 1440^0 konstant, um erst hierauf wieder anzusteigen. Das entspricht der auch für diesen Fall begründeten Forderung v. Laue (l. c.), widerspricht aber, ebenso wie oben, dem, was die Emissionsgleichung für solchen Fall erwarten ließe.

1) Goetz, Phys. Zeitschr. **25**, 570, 1924.

Göttingen, Inst. f. Angewandte Elektrizität der Universität.

(Eingegangen 7. Januar 1925.)

Die Quantentheorie und die Rotverschiebung der Spektrallinien.

Von Johann Kudar.

Es folgt aus der allgemeinen Relativitätstheorie mit Hilfe der Vorstellung der „Atomuhren" eine Rotverschiebung $\nu = \nu_0 \sqrt{g_{00}}$ der Spektrallinien für alle Lichtquellen, die in einem Schwerefelde strahlen. Diese Atomuhrenvorstellung beruht auf einer Hypothese, nachdem die in Eigenzeit gemessenen Schwingungsfrequenzen der Atome an Orten verschiedenen Schwerepotentials einander gleich sein sollen.

Ohne diese Uhrenhypothese heranzuziehen, werde ich in der vorliegenden Arbeit das Einsteinsche Rotverschiebungsgesetz für die wasserstoffähnlichen Serien und die Deslandres-Schwarzschildschen Bandenspektren ableiten.

Die Grundlagen meiner Betrachtungen sind:

a) Die Bewegungsgleichungen des Elektrons in der Mechanik der allgemeinen Relativitätstheorie;

b) die Sommerfeldschen Quantenbedingungen für bedingt periodische Systeme;

c) die Bohrsche Frequenzbedingung.

I.

Es bedeute m die Ruhmasse des Elektrons, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeitskonstante, g_{ik} und φ_i das Gravitations- bzw. das elektromagnetische Feld. Zur Ableitung der Bewegungsgleichungen des Elektrons[1]):

$$mc^2\left(\sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{d^2x_k}{ds^2} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}\frac{dx_\alpha}{ds}\frac{dx_\beta}{ds}\right) = -e\sum_{k=0}^{3}\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial\varphi_k}{\partial x_i}\right)\frac{dx_k}{ds} \quad (1)$$

könnten wir die Lagrangesche Funktion:

$$L' = -mc^2\sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}} - e\sum_{i=0}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{ds} \quad (2)$$

mit Berücksichtigung der Nebenbedingung:

$$\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} = 1 \quad (3)$$

aufstellen. Wir werden aber diesen Ansatz außer acht lassen, da die Funktion:

$$H' = \sum_{i=0}^{3}\frac{\partial L'}{\partial\frac{dx_i}{ds}}\frac{\partial x_i}{ds} - L'$$

identisch verschwindet, also die Hamilton-Jacobische Theorie bei Anwendung der Lagrangeschen Funktion (2) unmöglich ist. Wir können aber auch:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} - e\sum_{i=0}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{ds} \quad (4)$$

als Lagrangesche Funktion benutzen [ohne die Nebenbedingung (3) im vorhinein heranzuziehen]. Die zugehörigen Impulse sind:

$$y_i = \frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{ds}} = -mc^2\sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_k}{ds} - e\varphi_i, \quad (i = 0, 1, 2, 3) \quad (5)$$

die Hamiltonsche Funktion:

$$H = \sum_{i=0}^{3} y_i\frac{dx_i}{ds} - L = -\frac{mc^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}. \quad (6)$$

1) Vgl. z. B. Weyl, Raum—Zeit—Materie, 5. Aufl. S. 285.

Setzen wir in H an Stelle der $\frac{dx}{ds}$ mittels der Beziehungen (5) die x und y hinein. Dann ist:

$$H = H(\ldots x_i \ldots, \ldots y_i \ldots)$$

die Hamiltonsche Funktion der kanonischen Variablen x und y. H ist konstant, da die Eigenzeit explizit nicht auftritt. Aus (3) und (6) ergibt sich der Betrag dieser Konstante:

$$H = -\frac{mc^2}{2},$$

man hat also die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} H\left(\ldots x_i \ldots, \ldots \frac{\partial S}{\partial x_i} \ldots\right) = -\frac{mc^2}{2} \\ \left(y_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}\right). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wenn das Feld stationär ist, d. h. die kosmische Zeit x_0 in den g_{ik} und φ_i explizit nicht vorkommt, so haben wir das Energieintegral:

$$\frac{\partial S}{\partial x_0} = \text{const} = W.$$

Die Energie W ist in gewöhnlichen Einheiten gemessen.

Es ist notwendig, zur eindeutigen Bestimmung des Energieintegrals eine bestimmte x_0-Variable zu wählen. Bei statischen Gravitationsfeldern ist diese richtige kosmische Zeit („statische Zeit") infolge der Orthogonalitätsbedingungen:

$$g_{01} = g_{02} = g_{03} = 0$$

a priori gegeben.

Im stationären Falle reduziert sich (7) auf:

$$H\left(x_1; x_2, x_3; W, \frac{\partial S}{\partial x_1}, \frac{\partial S}{\partial x_2}, \frac{\partial S}{\partial x_3}\right) = -\frac{mc^2}{2}.$$

Wenn in dieser Differentialgleichung die Separation der Variablen möglich ist, so können wir die Quantenbedingungen:

$$\oint y_i dx_i = n_i hc \quad (8)$$

aufstellen. Wir werden nämlich beweisen, daß diese „relativistischen" Quantenbedingungen mit den gewöhnlichen Quantenbedingungen vollkommen identisch sind.

Die Sommerfeldschen Quantenbedingungen fordern eine Lagrangesche Funktion, in der die unabhängige Variable die kosmische Zeit x_0 ist. Um das zu erreichen, eliminieren wir die Eigenzeit aus den Bewegungsgleichungen mittels der Relation:

$$\frac{ds}{dx_0} = \sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dx_0} \frac{dx_k}{dx_0}}. \quad (9)$$

Dann nehmen die Bewegungsgleichungen (1) die folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} mc^2 \left\{ \sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{d}{dx_0} \left(\frac{\frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} \right) + \frac{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} \begin{bmatrix} \alpha\beta \\ i \end{bmatrix} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx^\beta}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} \right\} \\ = -e \sum_{k=0}^{3} \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) \frac{dx_k}{dx_0}. \\ (i = 0, 1, 2, 3) \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Wir werden sehen, daß die nullte Gleichung in (10) das Energieintegral repräsentiert. (Ich betone, daß x_0 in den g_{ik} und φ_i explizit nicht auftritt.) Die übrigen drei Gleichungen lassen sich aus der Lagrangeschen Funktion:

$$\left.\begin{aligned} L^{(x_0)} = -mc^2 \sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dx_0} \frac{dx_k}{dx_0}} \\ -e \sum_{i=0}^{3} \varphi_i \frac{dx_i}{dx_0} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

ableiten.

Die dieser Lagrangeschen Funktion entsprechende Hamiltonsche Funktion ist:

$$\left.\begin{aligned} H^{(x_0)} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial L^{(x_0)}}{\partial \frac{dx_i}{dx_0}} \frac{dx_i}{dx_0} - L^{(x_0)} \\ = mc^2 \frac{\sum_{k=0}^{3} g_{0k} \frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} \\ + e\varphi_0 = \text{const}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Differentieren wir (12) nach x_0, so ergibt sich eben die nullte Gleichung in (10).

Die räumlichen Impulse der Lagrangeschen Funktion (4) sind:

$$y_i = -mc^2 \sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_k}{ds} - e\varphi_i, \quad (i = 1, 2, 3) \tag{13}$$

die Impulse der Lagrangeschen Funktion (11):

$$y_i^{(x_0)} = \frac{\partial L^{(x_0)}}{\partial \frac{dx_i}{dx_0}} = -mc^2 \frac{\sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0}\frac{dx_\beta}{dx_0}}} - e\varphi_i. \tag{14}$$

$(i = 1, 2, 3)$

Mit Berücksichtigung der Relation (9) folgt:

$$y_i = y_i^{(x_0)}. \tag{15}$$

Wenn wir in (14) $dx_0 = c\,dt$ setzen, so bekommen wir die Lagrangesche Funktion

$$L^{(t)} = -mc^2 \sqrt{g_{00} + \frac{2}{c}\sum_{i=1}^{3} g_{0i}\frac{dx_i}{dt} + \frac{1}{c^2}\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dt}\frac{dx_k}{dt}} - e\varphi_0 - \frac{e}{c}\sum_{i=1}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{dt}, \tag{16}$$

in der die Zeit t in gewöhnlicher Einheit gemessen wird. Für die Impulse von $L^{(t)}$:

$$y_i^{(t)} = \frac{\partial L^{(t)}}{\partial \frac{dx_i}{dt}} \tag{17}$$

können wir die Sommerfeldschen Quantenbedingungen:

$$\oint y_i^{(t)} dx_i = n_i h \tag{8a}$$

aufstellen.

Der Zusammenhang zwischen $y_i^{(t)}$ und y_i ergibt sich aus (14), (15) und (17):

$$y_i^{(t)} = \frac{1}{c} y_i,$$

demzufolge die Quantenbedingungen (8) mit den gewöhnlichen Quantenbedingungen (8a) identisch sind.

II.

Nach Einstein[1]) können wir mit einer hinreichenden Annäherung die Maßbestimmung für das Gravitationsfeld der Sonne in heliozentrischen Koordinaten in der Form:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = &\left(1 - \frac{2kM}{c^2}\frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}\right)dx_0^2 \\ &-\left(1 + \frac{2kM}{c^2}\frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}\right) \\ &\cdot(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^3) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

(k = Newtonsche Gravitationskonstante,
M = Masse der Sonne)

ansetzen. Man muß aber den Anfangspunkt des Koordinatensystems in den Atomkern setzen, d. h. die Transformation:

$$x_1 = a + \xi, \quad x_2 = \eta, \quad x_3 = \zeta$$

(a = Abstand des Atoms vom Sonnenmittelpunkt)

einführen. Dann wird die Maßbestimmung (18):

$$ds^2 = \left(1 - \frac{2kM}{c^2 a}\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a} + \frac{r^2}{a^2}}}\right)dx_0^2 - \left(1 + \frac{2kM}{c^2 a}\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a} + \frac{r^2}{a^2}}}\right)(d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2),$$

worin $r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ der Abstand des Elektrons vom Atomkern ist. Wir vernachlässigen $\frac{r^2}{a^2}$ (diese Vernachlässigung bedeutet die „Homogenisierung" des Feldes) und begnügen uns mit der Näherung:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a}}} \sim 1 - \frac{\xi}{a}.$$

So bekommen wir die Maßbestimmung des homogenen Feldes an der Sonnenoberfläche:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = &\left[1 - \frac{2kM}{c^2 a}\left(1 - \frac{\xi}{a}\right)\right]dx_0^2 \\ &-\left[1 + \frac{2kM}{c^2 a}\left(1 - \frac{\xi}{a}\right)\right](d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die der Wirkung der Gravitation entsprechenden Teile der Bewegungsgleichungen sind in erster Näherung:

1) Vier Vorlesungen, S. 57—58.

$$\frac{d^2 x_i}{d x_0^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{00}}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, 3),$$

also in unserem Falle:

$$\frac{d^2 \xi}{d x_0^2} = -\frac{kM}{c^2 a^2}, \quad \frac{d^2 \eta}{d x_0^2} = \frac{d^2 \zeta}{d x_0^2} = 0.$$

Die in diesen Gleichungen näherungsweise ausgedrückte dynamische Wirkung der Gravitation wird nur ein Analogon des Starkeffektes liefern[1]. Wir werden diesen Effekt wegen seiner Größenordnung $\left(\text{Feldstärke} = \frac{kM}{a^2}\right)$ außer acht lassen. Diesen Effekt verursacht das Glied:

$$\frac{2kM}{c^2 a^2}\xi$$

in den Koeffizienten der Maßbestimmung. Also dürfen wir ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Maßbestimmung in der Form:

$$ds^2 = g_{00} d x_0^2 - \frac{1}{g_{00}}(d x_1^2 + d x_2^2 + d x_3^2) \quad (20)$$

ansetzen, wo $g_{00} = 1 - \frac{2kM}{c^2 a}$ ist und x_1, x_2, x_3 die rechtwinkligen Koordinaten in bezug auf den Atomkern bedeuten. Das ist eine Maßbestimmung mit konstanten Koeffizienten.

Infolge der Maßbestimmung (20) lautet das elektrostatische Potential des Atomkernes, d. h. die zeitliche kovariante Komponente des elektromagnetischen Vierervektors:

$$\varphi_0 = -g_{00}\frac{ez}{r},$$

wo z die Kernladungszahl bedeutet.

Das versteht sich aus der folgenden Überlegung[2]:

Es seien mit einem Strich die Größen in einem Koordinatensystem bezeichnet, in welchem die Lorentzsche Maßbestimmung:

$$ds^2 = d x_0'^2 - d x_1'^2 - d x_2'^2 - d x_3'^2$$

gilt, und ohne Strich in unserem Koordinatensystem, dessen Linienelement durch (20) gegeben ist.

Dann gilt:

$$\varphi_0 = \varphi_0' \frac{\partial x_0'}{\partial x^0} = \varphi_0' \sqrt{g_{00}},$$

wo $\varphi_0' = -\frac{ez}{r'}$ ist; also wegen $r' = \frac{r}{\sqrt{g_{00}}}$ folgt:

$$\varphi_0 = -g_{00}\frac{ez}{r},$$

wie behauptet.

Also lautet die Lagrangesche Funktion für ein wasserstoffähnliches Atom in Polarkoordinaten:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\left\{g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \frac{1}{g_{00}}\left[\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2\right]\right\}$$
$$+ g_{00}\frac{e^2 z}{r}\frac{dx_0}{ds}, \quad (21)$$

die Impulse:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= \frac{\partial L}{\partial \frac{dx_0}{ds}} = -mc^2 g_{00}\frac{dx_0}{ds} + g_{00}\frac{e^2 z}{r}, \\ \mathrm{P} &= \frac{\partial L}{\partial \frac{dr}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}}\frac{dr}{ds}, \\ \Phi &= \frac{\partial L}{\partial \frac{d\varphi}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}} r^2 \frac{d\varphi}{ds}, \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

die Hamiltonsche Funktion:

$$H = -\frac{g_{00}}{2mc^2}\left[\left(\frac{\Xi}{g_{00}} - \frac{e^2 z}{r}\right)^2 - \left(\mathrm{P}^2 + \frac{1}{r^2}\Phi^2\right)\right]$$
$$= -\frac{mc^2}{2}, \quad (23)$$

die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung:

$$\left(\frac{W}{g_{00}} - \frac{e^2 z}{r}\right)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 - \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = \frac{m^2 c^4}{g_{00}}, \quad (24)$$

die Quantenbedingungen:

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nhc}{2\pi}, \quad (25)$$

$$\oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}\, dr = n'hc, \quad (26)$$

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{W^2}{g_{00}^2} - \frac{m^2 c^4}{g_{00}}, \quad B = -\frac{We^2 z}{g_{00}}, \\ C &= -\left(\frac{nhc}{2\pi}\right)^2 + e^4 z^2. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Der Wert des Phasenintegrals (26) ist:

$$\oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}\, dr$$
$$= 2\pi\sqrt{-1}\frac{B}{\sqrt{A}} - 2\pi\sqrt{-C},$$

woraus mit Berücksichtigung der Quantenbedingung (26) folgt:

$$\frac{n'hc}{2\pi} + \sqrt{-C} = \sqrt{-1}\frac{B}{\sqrt{A}}$$

---

1) Wir setzen voraus, daß der Atomkern sich in Ruhe befindet. Bewegt sich das ganze Atom, so wird sich nur ein Dopplereffekt superponieren.

2) Auf diese wichtige Wendung, welche für die ganze Schlußweise entscheidend ist, hat Herr W. Pauli jr. mich aufmerksam gemacht.

und nach Quadrieren und Einsetzen der Werte (27):

$$\frac{h^2c^2}{4\pi^2}\left(n' + \sqrt{n^2 - \frac{4\pi^2 e^4 z^2}{h^2 c^2}}\right)^2 = -\frac{W^2 e^4 z^2}{g_{00}^2} \cdot \frac{1}{\frac{W^2}{g_{00}^2} - \frac{m^2 c^4}{g_{00}}}.$$

Daraus ergibt sich die gequantelte Energie:

$$W = \frac{mc^2\sqrt{g_{00}}}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 z^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 z^2})^2}}}, \quad (28)$$

worin

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

die Feinstrukturkonstante bezeichnet.

Nach Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung:

$$h\nu = W(k, k') - W(n, n')$$

folgt aus (28):

$$\nu = \nu_0 \sqrt{g_{00}},$$

wo

$$\nu_0 = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 z^2}{(k' + \sqrt{k^2 - \alpha^2 z^2})^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 z^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 z^2})^2}}}\right)$$

die Sommerfeldsche Feinstrukturformel der wasserstoffähnlichen Spektren bedeutet.

Damit ist die Einsteinsche Rotverschiebung für die wasserstoffähnlichen Serien abgeleitet.

III.

Quantentheoretisch deutet man die Deslandres-Schwarzschildschen reinen Rotationsspektren mit Hilfe des Rotators, d. h. mit Hilfe einer fiktiven Masse, welche auf einer fixierten Kreisbahn gleichmäßig rotiert.

Es sei

$$J = \mu r'^2$$

das Trägheitsmoment des Rotators in einem Koordinatensystem, in welchem die Lorentzsche Maßbestimmung gilt. So wird das Trägheitsmoment in unserem Koordinatensystem (dessen Maßbestimmung durch (20) gegeben ist):

$$J = \frac{\mu r^2}{g_{00}}.$$

Dann lautet die Lagrangesche Funktion des Rotators:

$$L = -\frac{\mu c^2}{2} g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 + \frac{c^2 J}{2}\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2. \quad (29)$$

$$(J = \text{const.})$$

Die Impulse von (29) sind:

$$\Xi = -\mu c^2 g_{00}\frac{dx_0}{ds}, \quad \Phi = c^2 J \frac{d\varphi}{ds},$$

die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung:

$$\frac{1}{g_{00}}\left(\frac{\partial S}{\partial x_0}\right)^2 - \frac{\mu}{J}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = \mu^2 c^4, \quad (30)$$

das Energieintegral:

$$\frac{\partial S}{\partial x_0} = \text{const.} = W, \quad (31)$$

die Quantenbedingung:

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nhc}{2\pi}. \quad (32)$$

Dann ergibt sich aus (30) die gequantelte Energie:

$$\left.\begin{aligned} W &= \mu c^2\sqrt{g_{00}} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{\mu c^2}\frac{n^2h^2}{4\pi^2 J}}. \\ &\sim \mu c^2\sqrt{g_{00}} + \sqrt{g_{00}}\frac{n^2h^2}{8\pi^2 J}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Nach Anwendung der Frequenzbedingung folgt aus (33):

$$\nu = \nu_0 \sqrt{g_{00}},$$

worin

$$\nu_0 = \frac{h}{8\pi^2 J}(k^2 - n^2)$$

die Deslandres-Schwarzschildsche Frequenz bedeutet.

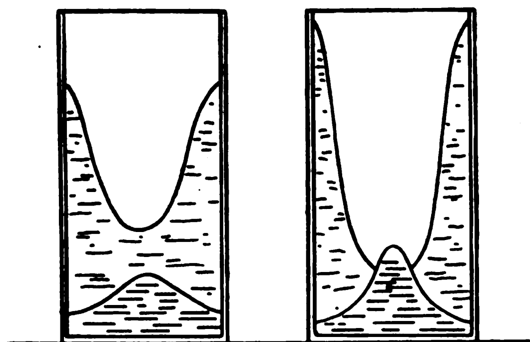
Dieses Resultat fordert ebenfalls die Einsteinsche Rotverschiebung.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Ein scheinbar widersinniger (rätselhafter) Fliehkraftversuch.

Von M. v. Schwarz.

Man bringt in ein Zylinderglas von etwa 10 cm Durchmesser und rund 20 cm Höhe etwa $^1/_4$ kg Schweröl (der Destillation von Steinkohlenteer) vom spezifischen Gewicht etwas über 1,0 und schichtet vorsichtig etwa 8 bis 10 cm Wasser darüber. Dann rührt man mit einem Stab, zuerst langsam, dann immer rascher in einer Richtung um. Dadurch steigt das Wasser in bekannter Weise am Rande hoch. Bemerkenswert ist aber, daß das Öl dabei in der Mitte hochgedrückt wird, wie es die Skizze A in Fig. 1 veranschaulicht. Wenn man die Dichte und die Viskosität des Öles richtig errät, so kann das Öl beim Versuche sogar in der Mitte kuppenförmig (nach Skizze B) über die Wasseroberfläche herausragen.



A B

Dieser scheinbare Widerspruch gegen das Fliehkraftgesetz ist wohl auf die größere Reibung des dickflüssigen Öles an der Glaswand, insbesondere am Boden des Gefäßes, zurückzuführen, wodurch seine Umlaufsgeschwindigkeit gegenüber dem Wasser, wesentlich verzögert wird. Wäre die Umlaufsgeschwindigkeit des Öls = 0, so würde die Trennungsfläche Wasser—Öl als eine Membran zu betrachten sein, die sich unter der Einwirkung des im Querschnitt ungleichmäßig verteilten Druckes deformiert. Eine ganz dünne, sehr dehnbare Gummihaut, die an Stelle der Öloberfläche angebracht wird, müßte eigentlich die Verhältnisse noch anschaulicher darstellen lassen.

Auf der Drehscheibe gelingt dieser Versuch nicht, denn da wird das Öl rascher mitgenommen wie das Wasser, und steigt am Rande in die Höhe, wie es ja den Fliehkraftgesetzen entspricht. Das Schweröl dürfte noch bei manchen anderen hydrostatischen Versuchen geeignet sein, innere Beziehungen in bewegten Flüssigkeiten anschaulich zu machen.

Anmerkung. Diese Beboachtung hatte ich schon im Jahre 1907 gemacht, doch erst jetzt höre ich, daß diese Erscheinung nicht allgemein bekannt ist und komme einer Aufforderung nach, darüber zu berichten.

München, Dezember 1924.

(Eingegangen 10. Dezember 1924.)

Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase.

(Vortrag, gehalten auf der 88. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck, vom 21. bis 27. September 1924.)

Von A. Glaser.

Auf Anregung von Herrn Geheimrat W. Wien wurde im Physikalischen Institut der Universität München eine neue Methode zur Messung der Suszeptibilität von Gasen ausgearbeitet. Sie benützt die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf ein zylindrisches, im Schwerpunkt an einem dünnen Quarzfaden aufgehängtes, also in der Horizontalebene drehbares Stäbchen von der Suszeptibilität $\varkappa_0$, welches von einem Gase von der Suszeptibilität $\varkappa_r$ umgeben ist. Das Moment der am Stäbchen angreifenden Kraft berechnet sich zu:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M} &= (\varkappa_0 - \varkappa_r)\int_v [\tfrac{1}{2}\,\mathrm{grad}\,H^2, \mathfrak{r}]\,dv \\ &= (\varkappa_0 - \varkappa_r)\mathfrak{A},\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

wobei $\varkappa_0$ und $\varkappa_r$ von der Stärke $\mathfrak{H}$ und der Inhomogenität $\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{z}}$ des Feldes unabhängig angenommen werden. $\mathfrak{r}$ bedeutet den Abstand des Volumelements von der Drehachse. Durch das Einschalten des Feldes wird das Stäbchen aus seiner Ruhelage gedreht. Mit Hilfe eines Torsionskopfes wird es sodann in seine alte Lage retordiert. Der Retorsionswinkel bildet ein Maß für das Moment:

$$\mathfrak{M} = -\mathfrak{B}\alpha_r, \qquad (2)$$

wo $\mathfrak{B}$ das Torsionsmoment des Quarzfadens für 1° Drehung ist. Wäre $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bekannt, so könnte man ohne weiteres, da $\varkappa_0$ aus einer Messung im Vakuum, wo $\varkappa_r = 0$ ist, bestimmt, werden kann, die Suszeptibilität des betreffenden Gases zu

$$\varkappa_r = \varkappa_0 + \alpha_r \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}} \qquad (3)$$

berechnen. $\mathfrak{B}$ ließe sich leicht bestimmen. Dagegen ist eine der sonstigen Genauigkeit der Methode entsprechende Bestimmung von $\mathfrak{A}$ durch topographische Ausmessung des Feldes unmöglich. Die Methode ist also lediglich für relative Messungen zu gebrauchen, was für unsere Zwecke auch vollauf genügt, da für eine Reihe von Gasen die Absolutwerte der Suszeptibilitäten bei Atmosphärendruck aus neueren Messungen von Také Soné[1]) und Wills und Hector[2]) mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Kennt man nämlich die Suszeptibilität $\varkappa_1$ eines Vergleichsgases, so kann man mit Hilfe der Retorsionswinkel α_0, α_1, α_2 im Vakuum, im Vergleichsgase und im zu untersuchenden Gase die gewünschte Suszeptibilität bestimmen:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{\alpha_2 - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0}. \qquad (4)$$

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Methode und die allseitige Verwendbarkeit des

1) Phil. Mag. (6), **39**, 305, 1920.
2) Phys. Rev. **21**, 475, 1923; **23**, 209, 1924.

Apparates erscheint es zweckmäßig, das Stäbchen paramagnetisch zu machen.

Da nun aber die paramagnetische Suszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz

$$\varkappa = \frac{C}{T} \tag{5}$$

von der Temperatur abhängt, so war zu erwarten, daß das Stäbchen einen nicht geringen Temperaturkoeffizienten aufweisen würde. In der Tat machten sich Temperaturschwankungen von 0,1° schon störend bemerkbar, so daß es notwendig war, einen automatisch regulierten Wasserthermostaten, dessen Temperatur nur um einige Hundertstel Grad schwanken durfte, zu benutzen. Die Temperatur wurde kontrolliert mit Hilfe eines kupferkonstanten Thermoelementes, dessen eine Lötstelle sich im Versuchsraum befand, die andere in einem Eisthermostaten. Zur Messung der Thermoströme diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Diese Anordnung hatte eine Empfindlichkeit von 0,0075° pro Skalenteil.

Die Anwendung von Gleichung (4) setzt voraus, daß während der ganzen Dauer eines Versuches $\mathfrak{A}$, d. h. Feldstärke und Inhomogenität konstant bleiben. Der Betriebsstrom des Magneten, der von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurde, mußte daher mit Hilfe eines empfindlichen Ampèremeters, das 0,01 Amp. noch zu schätzen erlaubte, konstant gehalten werden. Stromschwankungen von 0,02 Amp. störten schon ganz erheblich. Zur Kontrolle des Feldes diente eine Wismutspirale, deren Widerstandsänderung mit Hilfe einer Brückenanordnung und eines Spiegelgalvanometers verfolgt werden konnte. Dies war besonders nötig bei Inbetriebnahme des Magneten zur Feststellung des Eintrittes stationärer Verhältnisse, welche sich erst dann einstellten, wenn der ganze Magnet betriebswarm war.

Zur Messung der Drucke diente ein Quecksilberbarometer mit Millimeterteilung.

Die hier in kurzen Zügen geschilderte Versuchsanordnung ist in Fig. 1—3 veranschaulicht. Ihre Empfindlichkeit betrug im Höchstfalle $1 \cdot 10^{-12}$.

Mit dieser Anordnung wurde nun die Druckabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität untersucht. Die Messungen wurden zunächst ausgeführt an Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure[1]). Besonderes Augenmerk wurde auf die Reinigung der Gase, vor allem von Sauerstoff, gerichtet. Ihre Reinheit wurde festgestellt durch die Konstanz der Retorsionswinkel für mehrere Füllungen mit verschiedenen Einströmungsgeschwindigkeiten. Die Gase wurden meist bis etwa Atmosphärendruck oder etwas darüber eingefüllt, dann sukzessive ab-

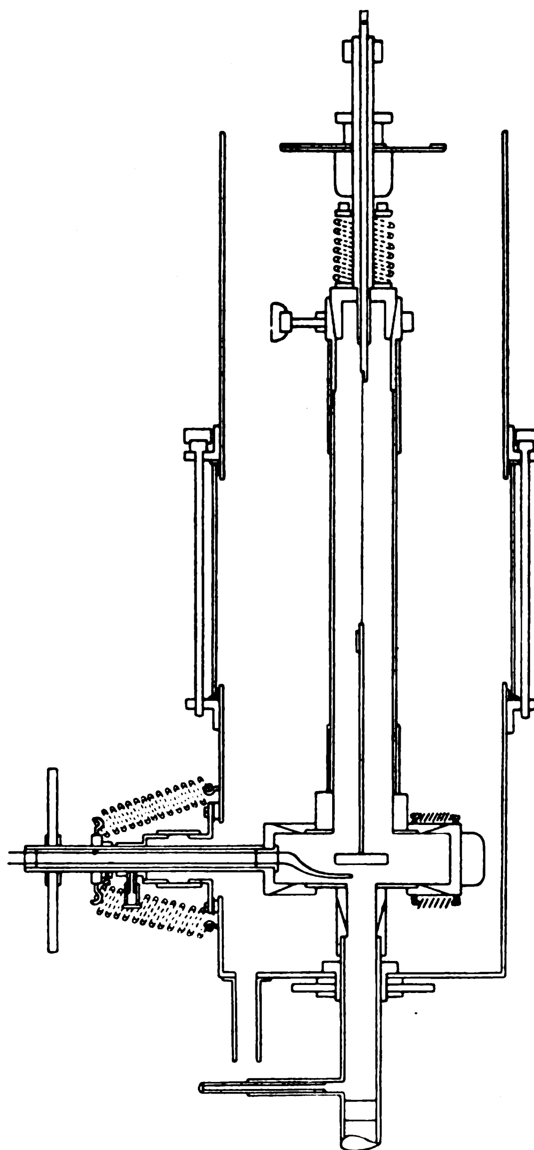


Fig. 1.

gepumpt und jeweils die Retorsionswinkel gemessen. Doch wurden die Versuche gelegentlich auch umgekehrt ausgeführt, um die Umkehrbarkeit der erhaltenen Druckkurve sicher zu stellen. Von großer Wichtigkeit ist hierbei, daß man — besonders bei tiefen Drucken — nach einer Druckänderung längere Zeit bis zur Bestimmung des Retorsionswinkels ver-

1) Wasserstoff: L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, S. 39, III.
Stickstoff: ebenda, S. 79, II.
Kohlensäure: ebenda, S. 115, IV.

streichen läßt, da sonst die erhaltenen Werte gefälscht sind durch die sich infolge des Joule-Thomson-Effektes beim Ein- bzw. Ausströmen ändernden Temperaturen, welche noch nicht wieder ausgeglichen sind, was naturgemäß beim Glasstäbchen längere Zeit dauert.

Ferner hat es sich gezeigt, daß es vermieden werden muß, daß das Stäbchen, sei es

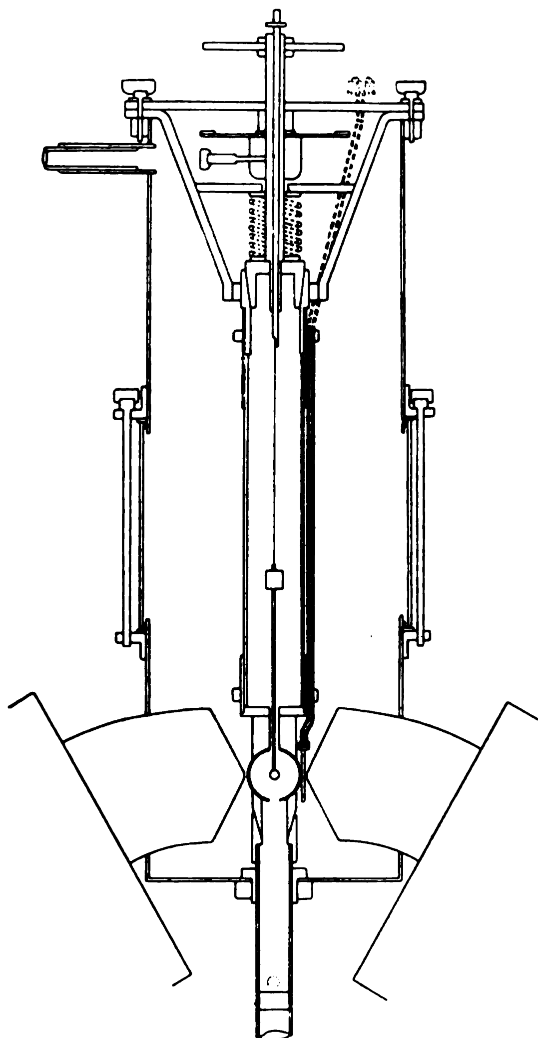


Fig. 2.

durch das Abpumpen oder Einfüllen des Gases oder durch Stoß usw. stark ins Schwingen kommt, da sonst Verschiebungen des Nullpunktes (Vakuum im Felde) eintreten. Es konnte jedoch kein irgendwie gearteter Zusammenhang zwischen Schwingungen und Nullpunktsverschiebung gefunden werden.

Die gewonnenen Resultate sind in Fig. 4—6 als Druck-Suszeptibilität-Diagramme dargestellt Aus ihnen ergibt sich nun, daß die Suszeptibilität jedes der untersuchten diamagnetischen Gase, wenn man von höheren Drucken zu niedrigeren schreitet, zunächst proportional mit dem Drucke abnimmt. Bei einem bestimmten Drucke biegt bei jedem Gase die Suszeptibilitätskurve von der der druckproportionalen Suszeptibilitätsabnahme entsprechenden Geraden ab. Die Suszeptibilitäten werden größer und nähern sich dem dreifachen Betrage des Wertes, den man bei druckproportionaler Abnahme

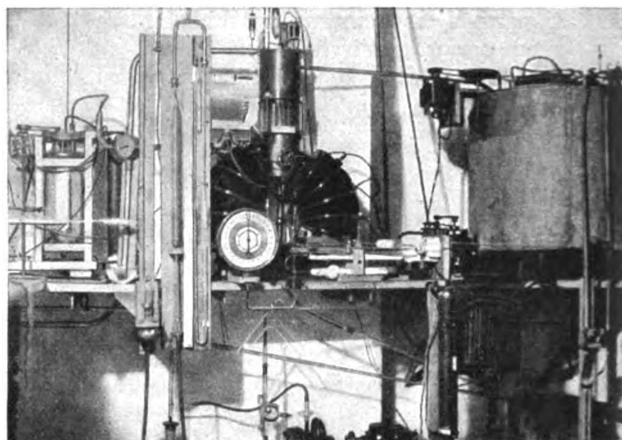


Fig. 3.

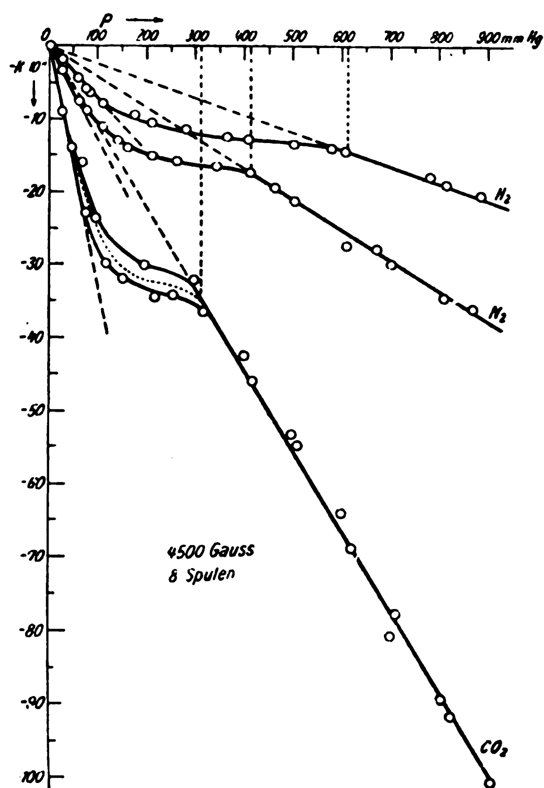


Fig. 4.

erwartet hätte. Bei den einzelnen Gasen erfolgt das Abbiegen von der Geraden in der Reihenfolge der Molekulargewichte. Durch Verminderung der Feldstärke scheint eine Verschiebung der Stelle des Abbiegens von der Geraden nach niedrigeren Drucken zu erfolgen. Dies letztere erscheint jedoch nicht völlig

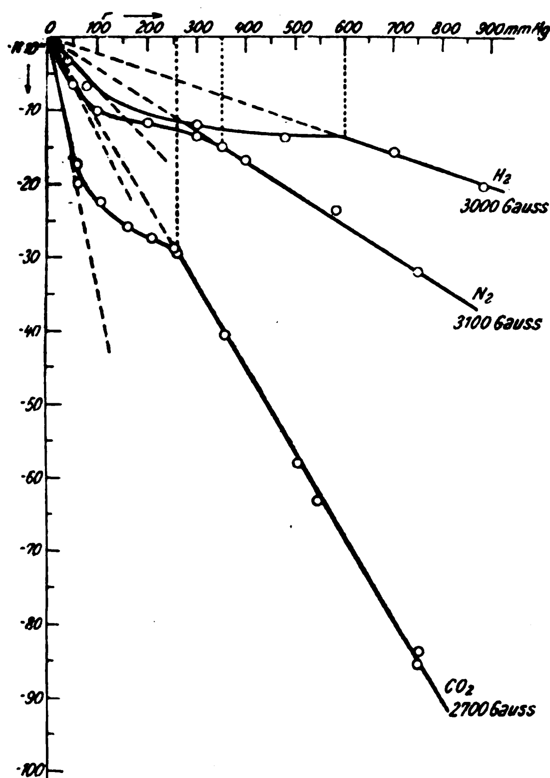


Fig. 5.

gesichert, da mit den derzeitigen Mitteln keine hinreichende Veränderung der Feldstärken möglich war. Es wird dies noch Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein. In Fig. 4 fällt auf, daß sich die Kurve für Kohlensäure an der Stelle des Abbiegens von der Geraden gabelt. Es ist möglich, daß hieran äußere Einflüsse beteiligt sind, welche ihre Quelle in einem Umbau haben können, welcher vor der einen der beiden Messungsreihen erfolgte, z. B. in einer unbeachtet gebliebenen Verminderung der Feldstärke.

Die Vergrößerung der Suszeptibilität auf den dreifachen Betrag, die wir soeben feststellten, kann kaum anders gedeutet werden als dadurch, daß eine Orientierung der Moleküle relativ zur Feldrichtung eintritt. Durch die klassische Theorie, nach der die Moleküle lediglich eine Präzessionsbewegung (Larmorpräzession) ausführen würden, ist das beobachtete Verhalten nicht zu erklären. Wie weit die Quantentheorie eine solche Möglichkeit ergibt, läßt sich gegenwärtig nicht ohne weiteres sagen. Immerhin wird man nicht fehlgehen, wenn man behauptet, daß die Tatsache der Orientierung allein durch sie erklärt werden kann. Dagegen wird man vielleicht erwarten, daß die klassische Theorie Aufschluß gibt über die Größe des Zahlenfaktors, mit dem die bei vollkommener Desorientierung der Molekularen gewonnene Suszeptibilität eines Gases multipliziert werden muß, um die Suszeptibilität im Falle einer bestimmten Orientierung derselben zu ergeben.

Nach unserer Ansicht befindet sich das Gas bis zu den Drucken herab, bei welchen in unseren Diagrammen das Abbiegen von der Geraden auftritt, im Zustande vollständiger Desorientierung seiner Molekülachsen. Bei tieferen Drucken tritt dann allmählich eine Orien-

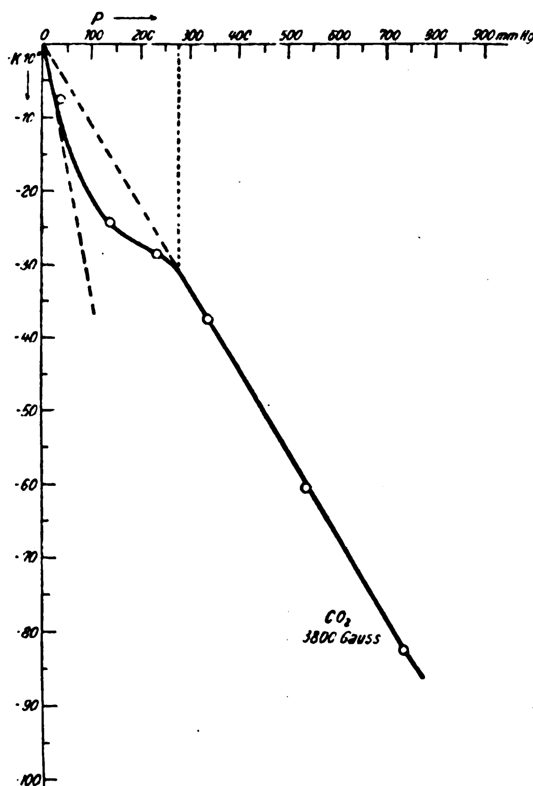


Fig. 6.

tierung ein, die schließlich auch völlig erreicht wird. Dies ist in dem letzten wieder geradlinigen Stück der Fall. Daß der Druck hierbei eine Rolle spielt, scheint uns nichts anderes zu bedeuten, als daß die Moleküle infolge ihres Trägheitsmomentes Zeit brauchen, sich im Felde zu orientieren, da man sicher voraussetzen darf,

daß jeder Zusammenstoß vollkommen desorientierend wirkt. So lange die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen klein ist im Verhältnis zu der Zeit, die das Molekül zur Einstellung benötigt, haben wir den Zustand der vollkommenen Desorientierung. Es wird dies der Fall sein bei den höheren Drucken, bei welchen die freie Weglänge klein, die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen also kurz ist. Erst wenn sie eine hinreichende Größe besitzt, d. h. also, wenn sie groß ist gegenüber der Einstellungszeit der Moleküle, kann von einer vollständigen Orientierung gesprochen werden. Ein Fingerzeig für die Richtigkeit dieser Anschauung scheint uns darin zu liegen, daß das Abbiegen bei um so tieferen Drucken erfolgt, d. h. also dann, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer wird, je größer das Molekulargewicht des Gases ist, je größer also ceteris paribus sein Trägheitsmoment ist. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Drucken, bei denen die Abweichung erfolgt, und den Molekulargewichten der betreffenden Gase ergibt sich aus den Kurven, wie zu erwarten, nicht. Die Zeit, die ein Molekül zur Einstellung braucht, muß aber um so größer sein, je schwächer das richtende Feld ist. Bei schwachen Feldern muß also die Abweichung von der Geraden bei tieferen Drucken erfolgen als bei starken. Eine Andeutung hierfür ist aus unseren Figuren bereits ersichtlich. Doch erscheint es notwendig, diese Erscheinung mit besseren Mitteln noch eingehender zu verfolgen. Künftige Versuche mit einem größeren Elektromagneten sollen dies ermöglichen. Auch einen Temperatureinfluß auf die Stelle des Abbiegens muß man erwarten. Denn bei einer tieferen Temperatur, wo die kinetische Energie der Moleküle kleiner ist, wird die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer sein als bei höheren, vorausgesetzt, daß wir uns in beiden Fällen auf gleichviel Moleküle pro Volumeneinheit beziehen.

Eine eingehende Behandlung der Theorie dieser Erscheinung verschieben wir auf später, wenn die Versuche, die bisher nur an diamagnetischen Molekülen gemacht wurden, auch auf diamagnetische Atome und paramagnetische Moleküle und eventuell Atome ausgedehnt sein werden, und die Feld- bzw. Temperaturabhängigkeit der Erscheinung klargelegt sein wird.

Diskussion.

Herr Sommerfeld: Das von Herrn Glaser gefundene Übergangsgebiet zwischen dem steilen Anstieg, der der quantenmäßigen Einstellung der Molekel im Magnetfelde entspricht, und dem flachen Anstieg, der mutmaßlich von einer regellosen, allseitigen Orientierung herrührt, kann so gedeutet werden, daß im letzteren Falle die zur Einstellung erforderliche Zeit größer ist als die mittlere Stoßzeit. Man würde also hier erstmalig einen Anhalt bekommen über den zeitlichen Ablauf der Quantenvorgänge. Es ist aber auch, wie mir Herr J. Franck sagte, eine andere Auffassung möglich: Auf dem steileren Ast ist das Magnetfeld stärker als die durchschnittliche Störung durch die Felder der Nachbarmolekeln, auf dem flacheren Ast überwiegt die Störung und schaltet den orientierenden Einfluß des Magnetfeldes aus. Ich möchte Herrn Debye fragen, ob sich aus seinen früheren Rechnungen über solche Felder die Abhängigkeit vom Druck theoretisch angeben läßt, so daß sie mit den Glaserschen Beobachtungen verglichen werden kann.

Herr Debye[1]): Ich habe Bedenken, das zeitlich gemittelte Molekularfeld als maßgebend anzusehen, da erfahrungsgemäß die Molekularkräfte sehr stark mit zunehmendem Abstande abnehmen. Wenn also ein Molekül an einem andern vorbei fliegt, so ist längere Zeit das Feld sehr klein, um während einer kurzen Zeit (die Zeit, nötig, um einen Abstand von einige Male 10^{-8} cm zurückzulegen) große Werte zu erreichen. Es will mir scheinen, daß man die Wirkung eines solchen Feldes nicht ohne weiteres durch ein zeitliches Mittel ersetzen kann, ich halte das jedenfalls für sehr gewagt.

Herr Einstein: Ich möchte mir erlauben, eine neue Methode zur Bestimmung der magnetischen Permeabilität von Gasen vorzuschlagen, die besonders zur Untersuchung von Gasen unter geringem Druck sich zu eignen scheint. Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem O-förmigen Rohre R. Der untere Teil U wird auf einer Temperatur T_1, der obere O auf einer Temperatur T_2 gehalten. Dazwischen ist ein Temperaturübergang im Gase, so daß irgendwo bei P eine mittlere Temperatur T herrscht. Wird diese Übergangszone in einem Schenkel einem kräftigen horizontalen Magnetfelde ausgesetzt (durch den Querschnitt Q angedeutet), so verschiebt sich der Punkt P, in welchem die Temperatur T' herrscht, nach oben oder unten bzw. es ändert sich die Temperatur im festgehaltenen Punkte P, in welchem sich ein gegen das Rohr festes Thermoelement befinde. Diese durch die ponderomotorische Kraft des Magnetfeldes erzeugte Veränderung kann durch die Schwere (Neigung des ganzen Apparates) rückgängig gemacht werden. Aus

1) Nach einem freundlichen Briefe von Herrn Prof. Debye redigiert von A. Glaser.

der die Kompensation bewirkenden Neigung kann die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf das Gas absolut bestimmt werden.

Herr Glaser: Die von Herrn Einstein vorgeschlagene Methode, die als eine Modifikation der Quinckeschen Steighöhenmethode angesprochen werden kann, hätte sicher manche Vorteile, so z. B. vor allem den, daß sie sich wahrscheinlich so ausbilden ließe, daß sie die Kenntnis des Feldes lediglich in einem einzigen Punkte erfordern würde, was für exakte absolute Messungen einen großen Vorteil bedeutet. Ob allerdings ihre Empfindlichkeit bei tiefen Drucken ausreichen würde, erscheint mir bei der Kleinheit des Suszeptibilitätsunterschiedes, der sich ohne zu große experimentelle Schwierigkeiten auf die vorgeschlagene Weise erzielen läßt, fraglich.

Herr Pauli: Die Deutung der vom Vortragenden erhaltenen Beobachtungen vom Standpunkt der Richtungsquantelung aus scheint mit großen Schwierigkeiten verbunden, wenn man die Wärmerotation der Moleküle der untersuchten Gase mitberücksichtigt. Es wäre nämlich zu erwarten, daß für die Anzahl der quantentheoretisch möglichen Orientierungen eines Moleküls im äußeren Magnetfeld die Quantenzahl seines Gesamtimpulses maßgebend ist, und für einige der untersuchten Gase ist bei den verwendeten Temperaturen für die überwiegende Mehrzahl der Moleküle diese Zahl so groß, daß sich das zu erwartende Ergebnis von dem der klassischen Theorie, die alle möglichen Orientierungen der Moleküle zuläßt, unter diesen Voraussetzungen kaum unterscheiden würde. Jedenfalls scheint es in diesem Zusammenhang von Interesse zu untersuchen, ob bei Wasserstoff in einem Temperaturgebiet, wo dessen spezifische Wärme auf die der einatomigen Gase und die mittlere Impulsquantenzahl der Moleküle auf Null (bzw. $^1/_2$) herabsinkt, eine Änderung des gefundenen Effektes eintritt, was das Quantitative betrifft.

Herr Glaser: Versuche, bei tiefen Temperaturen zur Untersuchung der von Herrn Pauli angedeuteten Erscheinung, sowie einer Reihe anderer sind bereits geplant und werden wohl bald in Angriff genommen werden können.

(Eingegangen 31. Dezember 1924.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bandenspektra.

Von R. Mecke.

(Mit Tafel I.)

Ein Linienspektrum wird durch ein Atom, ein Bandenspektrum durch ein Molekül emittiert. Diese Tatsache teilt die Gesamtheit der Spektra in zwei streng getrennte Spektralklassen, die sich stets schon rein äußerlich auf ganz charakteristische Weise voneinander unterscheiden: Auf der einen Seite bei den Linienspektren eine Anzahl von scheinbar regellos durcheinanderliegenden Linien, bei denen es aber bereits relativ früh gelang, eine ganze Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu entdecken. Auf der anderen Seite bei den Bandenspektren eine Unmenge von Linien, deren regelmäßige Anordnung zu Banden und ganzen Bandensystemen zwar sofort in die Augen fällt, bei denen aber zunächst alle Versuche fehlschlugen, irgendwelche markante Gesetzmäßigkeiten zu entdecken, die geeignet gewesen wären, über die Schwingungsvorgänge im Molekül Aufklärung zu geben. Aber auch hier griffen schließlich die Bohrschen Überlegungen fruchtbringend ein und enthüllten uns in demselben Maße wie bei den Linienspektra den Serienaufbau derartig komplizierter Spektra.

Hier einen kurzen Überblick zu geben, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Bandenspektra geleistet worden ist, das soll die Aufgabe des vorliegenden Berichtes sein. Wenn ich mich dabei mehr auf die experimentellen Arbeiten beschränke und auch da nur in der Hauptsache auf Arbeiten nach 1918, d. h. nach der grundlegenden Arbeit von Heurlinger über die Struktur der Bandenspektra, so geschieht es, um eine wünschenswerte Ergänzung zu liefern zu dem Kapitel über Bandenspektra in dem Buche von A. Sommerfeld über Atombau und Spektrallinien und zu dem Aufsatz von A. Kratzer in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften, wo nur die rein theoretischen Probleme der Bandenspektroskopie behandelt werden[1]). Doch sollen auch hier die theoretischen Arbeiten der neueren Zeit keineswegs unberücksichtigt bleiben, ferner sollen auch

1) Über derartige Artikel in der ausländischen Literatur vgl. G. H. Dieke, Physica **4**, 193, 1924; M. R. Fortrat, Journ. d. Phys. et le Radium (6) **5**, 33, 1924.

noch Arbeiten herangezogen werden, die von 1914 bis 1918 erschienen sind, soweit sie wenigstens für die Serienforschung in Betracht kommen. Auf alle früheren Arbeiten aber sei ausdrücklich auf das Buch von Konen über das Leuchten der Gase und auf das Handbuch der Spektroskopie von Kayser und Konen hingewiesen.

Vorausschicken möchte ich zunächst eine kurze Beschreibung des typischen Aufbaus eines Bandenspektrums und der wesentlichen Gesichtspunkte, die für eine erfolgreiche Analyse eines Spektrums maßgebend sind. Hierdurch wird erreicht, daß die folgende Besprechung der einzelnen Arbeiten übersichtlicher und unter besserer Hervorhebung der leitenden Gesichtspunkte gestaltet werden kann. Ich habe mich dabei bemüht, die Arbeiten über die Serienanalyse von Bandenspektren so vollständig wie möglich zu bringen, habe mich aber absichtlich bei Arbeiten über Bandenspektra, die andere Ziele verfolgten, wie Untersuchung der Anregungsbedingungen, Feststellung des Bandenträgers u. a., nur kurz gefaßt.

1. Aufbau der Bandenspektra.

Einige typische Banden, deren Aufbau weiter unten noch besprochen werden soll, zeigt die beiliegende Tafel I einer Reihe von Bonner Aufnahmen in 3 bis 15 facher Vergrößerung. Die Anzahl derartiger Banden in einem Spektrum variiert dabei sehr stark, von einigen wenigen Banden (z. B. beim Kupfer) kann die Zahl bis weit über hundert steigen, wovon das Jod ein gutes Beispiel liefert. Im Gegensatz zum Linienspektrum ist es aber in der Regel nicht schwer, diejenigen Banden festzustellen, die auf Grund des Schwingungsmechanismus zusammengehören und von demselben Molekül emittiert werden: Sie werden nämlich bei Änderung der Anregungsbedingungen im allgemeinen in gleicher Weise beeinflußt, besitzen stets dieselbe Struktur, sind nach derselben Seite (Rot oder Violett) abschattiert, liegen stets in einem engen Spektralbereich eng beisammen und verschwinden gemeinsam, wenn man annehmen kann, daß der Träger etwa durch Steigerung der Temperatur oder der Entladungsstärke zerstört wird. Die Gesamtheit derartiger Banden bilden daher ein einheitliches Ganzes, das man ein Bandensystem nennt. Es gilt deshalb nach Feststellung der Anzahl und Lage der Kanten (resp. Nullinien s. u.) zunächst sämtliche Banden eines derartigen Systems in ein einziges Seriengesetz einzuordnen. Auf Grund von theoretischen Überlegungen, die durch das Experiment nur bestätigt werden, wissen wir nun, daß die einzelnen Banden durch die verschiedenen Oszillationsschwingungen entstehen, die die quasielastisch gebundenen Kerne eines Moleküls gegeneinander ausführen können, während die einzelnen Linien einer jeden Bande ja bekanntlich auf die verschiedenen Drehgeschwindigkeiten der Kerne um ihren gemeinsamen Schwerpunkt zurückzuführen sind. Diese verschiedenen Oszillationsenergien des Moleküls sind aber durch gewisse Quantenwerte n festgelegt, allein maßgebend bleibt auch hier der Bohrsche Ansatz $h\nu = W_1 - W_2$, der jede Spektrallinie als Differenz zweier Terme deutet. Wir haben also stets für den Anfangs- als auch für den Endzustand des emittierenden Moleküls eine Reihe von derartigen Schwingungszuständen — n — zu erwarten. Jedes Bandensystem kann demnach stets als eine zweifache Mannigfaltigkeit von Banden gedeutet werden und dadurch in ein flächenhaftes Kantenschema (s. Beispiel) zusammengefaßt werden. Dieses Kantenschema ist dann so angeordnet, daß alle Banden, die in einer Horizontalreihe stehen, denselben Anfangszustand — n — besitzen und alle Banden einer Vertikalreihe aber denselben Endzustand — n'. Als Serienformel dieser verschiedenen Längs- und Querserien ist in der Regel die bekannte Deslandressche Formel anwendbar, so daß sich dann das ganze Bandensystem in die eine Formel

$$\nu = \nu_0 + n(a - bn) - n'(a' - b'n') \qquad (1)$$

zusammenfassen läßt. In den Fällen, wo diese Formel versagt (z. B. bei den positiven Stickstoffbanden) ist man vorläufig noch auf das Kantenschema allein angewiesen. Über eine etwaige obere Grenze der Kantenfolge s. Tartakowsky (107), gegen die aber A. Kratzer (63a) Bedenken erhebt.

Es gibt nun eine Reihe von Kriterien, die sicher entscheiden, ob das gewählte Kantenschema auch das richtige ist. So müssen z. B. die Differenzen zwischen Frequenzen zweier Längsserien oder zweier Querserien stets gleich sein. Als Beispiel gebe ich das Schema der Cyanbanden:

n \ n'	1		2		3		4
1	25797,8	(2042,3)	23755,4	(2015,9)	21739,5		
	(2123,5)		(2123,6)		(2123,5)		
2	27921,3	(2042,3)	25879,0	(2016,0)	23863,0	(1989,6)	21873,4
	.		(2083,7)		(2082,5)		(2083,1)
3			27962,7	(2017,2)	25945,5	(1989,0)	23956,5

Es folgt dies sofort aus der Tatsache, daß bei dieser Differenzbildung in dem einen Falle der Endterm, in dem anderen Falle aber der Anfangsterm in der Deslandresschen Formel (1) herausfällt. Zwar gilt diese Beziehung der konstanten Differenzen für die Kanten nur angenähert, da diese ja nur die Umkehrstellen von Linienserien sind, und diese Umkehrstellen für verschiedene Banden an verschiedenen Stellen der Linienserien liegen können. Sie gilt aber streng für die „Nullinie", d. h. der Linie mit der Rotation null, oder für alle anderen in den einzelnen Banden sich entsprechenden Linien mit demselben Drehimpuls m. Weitere Kriterien für die Richtigkeit der Einordnung werden wir bei der Besprechung der Bandenstruktur und der sog. Resonanzspektra finden. Eine weitere Frage, die bei der Aufstellung des Bandenschemas zu berücksichtigen ist, ist die nach den Absolutwerten für die „Oszillationsquantenzahlen". Bei einer ganzen Reihe von Bandensystemen, und zwar sind es stets diejenigen, bei denen die Banden schon rein äußerlich zu charakteristischen Bandengruppen zusammentreten, läßt sich allerdings stets eine erste Bande angeben, die gleichzeitig auch die intensivste ist, und man schreibt dieser Bande dann immer die beiden Oszillationsquantenzahlen $n, n' = 0,0$ zu. Bei den sog. Vielkantenspektra (z. B. Jod) liegt das Intensitätsmaximum bei mittleren Quantenzahlen, während Banden mit kleinen Quantenzahlen nicht mehr erscheinen, so daß hier die Festlegung der Zählung noch zweifelhaft bleibt.

Struktur der Banden. Liegt das Kantenschema fest, so kann man dazu übergehen, die Struktur der einzelnen Banden zu untersuchen.

Bekanntlich entsprechen die einzelnen Linien einer Bande den verschiedenen Rotationszuständen des Moleküls.

Hier bleibt es nun das dauernde Verdienst von Heurlinger (42), als erster darauf hingewiesen zu haben, daß die Serien von einer Stelle in der Bande ausgehen, die sich äußerlich schon durch ein Intensitätsminimum und durch das Fehlen einer Linie, der Nullinie, auszeichnet (vgl. Tafel I, Fig. 1 u. 2). Diese Nullinie entspricht dem rotationslosen Zustand des Moleküls, dem nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz eine sehr geringe Existenzwahrscheinlichkeit zukommt und deshalb nach einer Einschränkung der sog. Auswahlregeln nicht auftreten darf. Von dieser Nullinie gehen nun zwei oder in manchen Fällen auch drei Serien aus: Ein R-Zweig oder positiver Zweig, der sich nach kurzen Wellenlängen zu erstreckt und von dem man sagt, er entstehe durch den Quantensprung der Rotationsquantenzahl $m \to m - 1$; analog ein zweiter Zweig nach langen Wellen hin, der P oder negative Zweig mit dem Quantensprung $m \to m + 1$, ferner schließlich noch ein Q oder Nullzweig ($m \to m$), dessen Verlauf verschieden sein kann und lediglich durch die Abschattierung der Banden festgelegt ist. Er braucht nicht immer aufzutreten. Die Kanten sind jedoch nur zufällige Häufungsstellen von Linien, hervorgerufen durch das Umklappen entweder des R-Zweiges (Abschattierung nach Rot) oder des P-Zweiges (Abschattierung nach Violett). Bezeichnet man nun mit $F(m)$ stets den Anfangsterm mit $f(m)$ aber den Endterm, so hätte man also für die drei Zweige einer Bande die folgende Termbezeichnung[1]) einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} P(m) &= F(m) - f(m+1) \\ Q(m) &= F(m) - f(m) \\ R(m) &= F(m) - f(m-1) \end{aligned}\right\} . \qquad (2)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich dann die beiden folgenden wichtigen Beziehungen ableiten:

$$\left.\begin{aligned} Q(m) - P(m) &= R(m+1) - Q(m+1) \\ &= f(m+1) - f(m) \\ Q(m+1) - P(m) &= R(m+1) - Q(m) \\ &= F(m+1) - F(m) \end{aligned}\right\} , \quad (3)$$

die entscheiden können, ob die Deutung der Serien als P-, Q- und R-Zweig und die gewählte Zuordnung der Linien zu den Quantenwerten m die richtige gewesen ist. Ist dies der Fall, so müssen die obigen Beziehungen in aller Strenge gelten. Auf eine Erweiterung dieser einfachen Kombinationsbeziehungen, die sich als notwendig erweist, wenn mehrere Q-Zweige in einer Bande vorhanden sind, werde ich weiter unten zurückkommen.

Fehlt nun der Q-Zweig in der Bande, so geht man so vor, daß man aus dem Kantenschema mehrere Banden einer Längsserie oder einer Querserie herausgreift und miteinander vergleicht. Durch die Differenzbildung

$$\left.\begin{aligned} R(m) - P(m) &= f(m+1) \\ &\quad - f(m-1) = \Delta f(m) \\ R(m+1) - P(m-1) &= F(m+1) \\ &\quad - F(m-1) = \Delta F(m) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

isoliert man nämlich in dem ersten Fall den Endterm, in dem zweiten aber den Anfangsterm. Bildet man also die Differenz $R(m) - P(m)$ für die verschiedenen Serienlinien, so muß diese Reihe von Differenzen für alle Banden, die der-

1) Um in diesem Bericht eine einheitliche Numerierung der Bandenlinien durchweg durchführen zu können, habe ich bei der Serienbezeichnung (R, P, Q) die Numerierung des betr. Verf. stets beibehalten, bei der Termbezeichnung ($F_i(m)$, $f_i(m)$) jedoch die Numerierung im Sinne der Gleichung (2) angesetzt. Die Umnumerierung der Linien ist dann aus dem Termansatz leicht ersichtlich.

selben Querserie entnommen sind, übereinstimmen, denn bei allen diesen Banden ist ja der Endzustand stets derselbe. Geht man jetzt aber in der Serienfolge des P-Zweiges um zwei Linien zurück, d. h. kombiniert man $R(m+1)$ mit $P(m-1)$ so müssen jetzt aus demselben Grunde die Differenzen bei Banden einer Längsserie (gleicher Anfangszustand) übereinstimmen. In der strengen Übereinstimmung dieser Kombinationsbeziehungen haben wir demnach das untrüglichste Kriterium dafür, daß das Bandensystem richtig eingeordnet und die Serien einer Bande richtig gedeutet sind. Ihre eminente Wichtigkeit bei der Untersuchung von Bandenspektren liegt also auf der Hand und ist es erst mal gelungen, derartige Kombinationsbeziehungen für möglichst viele Banden eines Spektrums aufzufinden, so ist damit die Hauptarbeit der Serienanalyse bereits geleistet worden. Es ist dann nach erfolgter Isolierung der Terme ein Leichtes, durch eine einfache Summenbildung, abgesehen von einer Integrationskonstanten, auf die Energieterme selbst zu kommen und sie durch eine zweckmäßige Formel auszudrücken.

Häufig jedoch gelingt es nicht, besonders bei dem weiter unten zu besprechenden Typus II und III von Banden, den Ausgangspunkt der Serien, die Nullinie, sofort zu finden. Sie liegt in der Regel in dem schwer zugänglichen Kantengebiet, ist demzufolge überlagert und nicht feststellbar. Will man sich dann nicht lediglich auf das Ausprobieren der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten verlassen, was besonders für den Fall, daß das Kantenschema noch nicht sicher festliegt, äußerst langwierig ist, so führt dann häufig ein anderes Kriterium zum Auffinden der richtigen Kombinationsbeziehungen, welches ebenso eindeutig ist, wie das Auffinden der Nullinie: Das Auftreten von Störungen. Betrachtet man nämlich sorgfältig den Serienverlauf einer Bande, so findet man häufig, daß plötzlich Linien aus dem regelmäßigen Verlauf herausfallen, sei es, daß die Feinstrukturkomponenten anomal weit voneinander getrennt sind, sei es, daß Linien plötzlich ausfallen oder neu auftreten, verschoben sind oder daß sie anomale Intensität aufweisen. Es ist also einer der beiden Terme, in der Regel der Anfangsterm, für diese betr. Linie — m — gestört und da derselbe Term $F(m)$ (resp. $f(m)$) je einmal bei $R(m)$, $P(m)$ und $Q(m)$ [resp. bei $R(m+1)$, $P(m-1)$ und $Q(m)$] auftritt, so muß dieselbe Störung in jeder Bande in jedem Zweig einmal auftreten, ferner müssen alle Banden, die derselben Längsserie (resp. Querserie) entnommen sind, dieselben Störungen aufweisen. Also auch die Störungen legen das Kantenschema, die relative Numerierung der Serienlinie und die Deutung der Zweige fest. Das Zustandekommen von derartigen Störungen kann man sich nun etwa als eine Art Resonanzerscheinung deuten: Bei einer bestimmten Drehgeschwindigkeit des Molekülkernes kommt irgendeine Elektronen- oder Oszillationsfrequenz mit dieser in Takt und erzeugt dadurch die Abweichung.

Bisher ist nur der einfachste Fall angenommen worden, daß in jeder Bande nur ein P-, ein Q- und ein R-Zweig auftritt. In der Regel besitzt aber jede Bande mehrere derartige Zweige, die Banden weisen also noch Feinstruktur auf. Alle bisher gefundenen Feinstrukturen lassen sich nun mit Heurlinger (42) in drei Typen einordnen. Beim ersten Typus (Fig. 1), als Beispiel nenne ich die Cyanbanden,

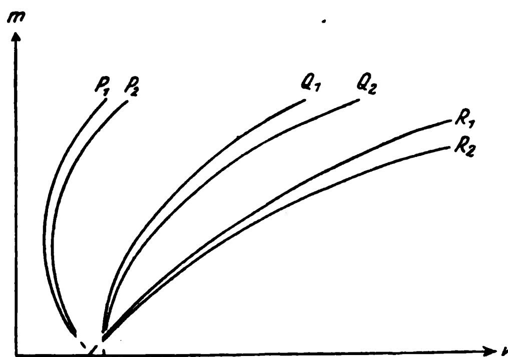


Fig. 1.

besitzt jede Linie zwei Komponenten, deren Aufspaltung proportional der Laufzahl m wächst. Heurlinger nennt diese Klasse von Banden nicht gerade glücklich Banden mit Einfachserien, ausgehend von der Tatsache, daß es nicht immer leicht ist, die Komponenten zu trennen. Bei der zweiten Gruppe von Banden ist das Verhalten der Aufspaltungen gerade das Umgekehrte (Fig. 2). Hier sind die Aufspaltungen in

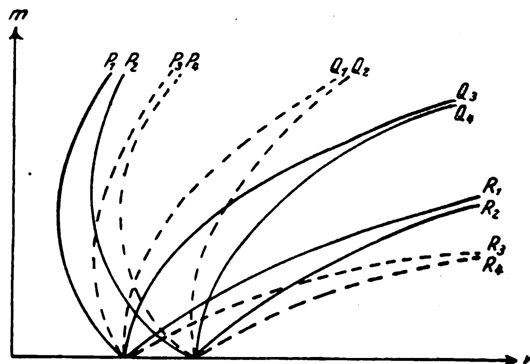
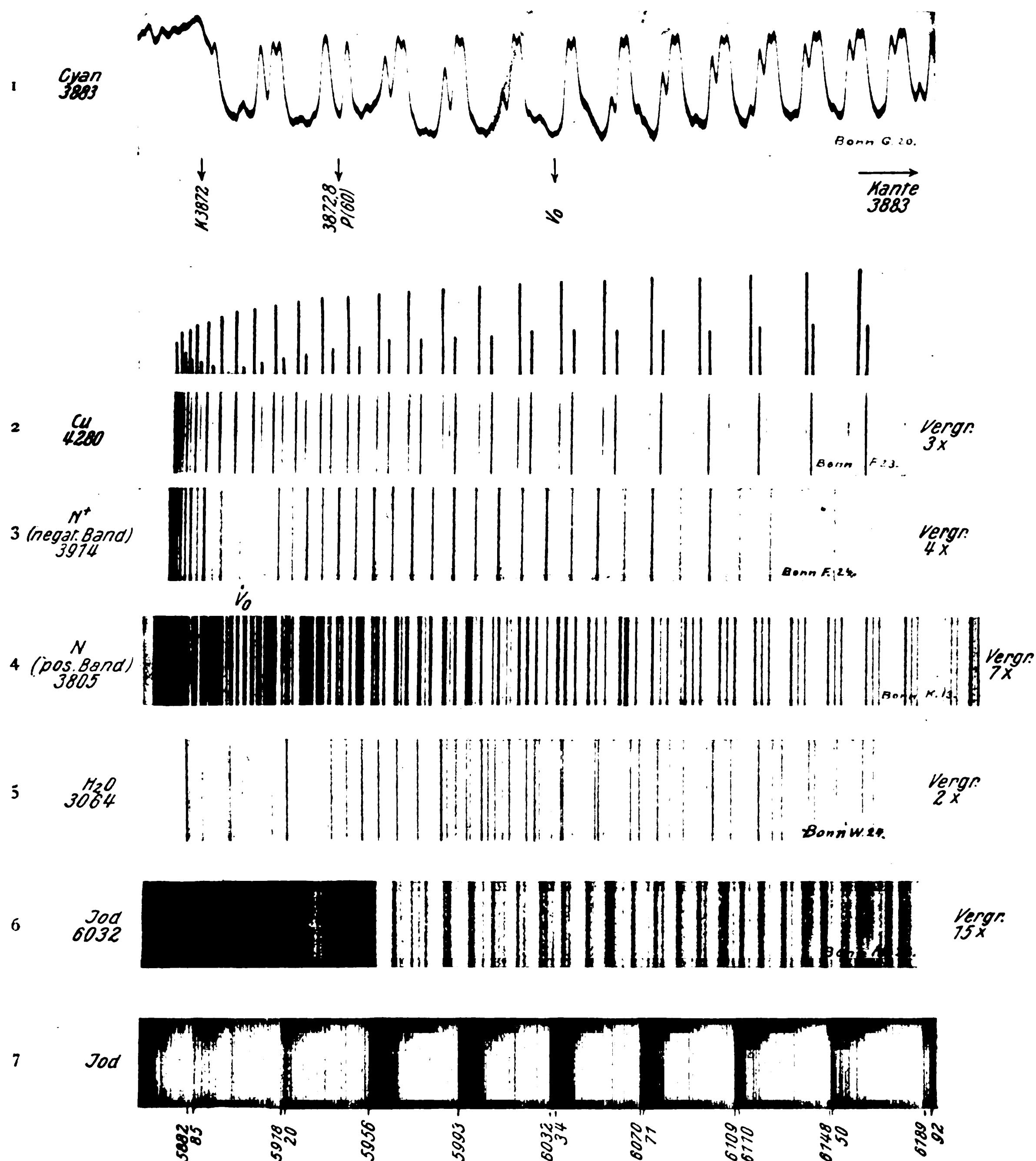


Fig. 2.

der Nähe der Nullinie am größten und nehmen mit wachsender Laufzahl m ständig ab. Es sind dies


1 Cyan 3883
Bonn G. 20.
K 3872
3872,8 P(60)
ν_0
Kante 3883
2 Cu 4280
Bonn F. 23.
Vergr. 3x
3 N^+ (negat. Band) 3914
Bonn F. 24.
Vergr. 4x
ν_0
4 N (pos. Band) 3805
Vergr. 7x
5 H_2O 3064
Bonn W. 24.
Vergr. 2x
6 Jod 6032
Vergr. 15x
7 Jod
5882 85
5918 20
5956
5993
6032 34
6070 71
6109 6110
6148 50
6189 92

nach Heurlinger die Banden mit Dublettserien (z. B. Wasserdampfbande 3060, Tafel I, Fig. 5). Hier ist nun durch das Hinzukommen von drei weiteren Dublettserien auch eine Kombination vom Typus I mit Typus II möglich, so daß jetzt eine derartige, recht kompliziert gebaute Bande im ganzen aus 12 Einzelserien mit der Unterteilung in drei mal vier Serien und der in der Fig. 2 angegebenen charakteristischen Anordnung der einzelnen Serien besteht. (Beispiel $C+H$-Banden.) Der dritte Typus, Triplettserien, (Fig. 3, ohne Q-Zweige gezeichnet) zeigt einen

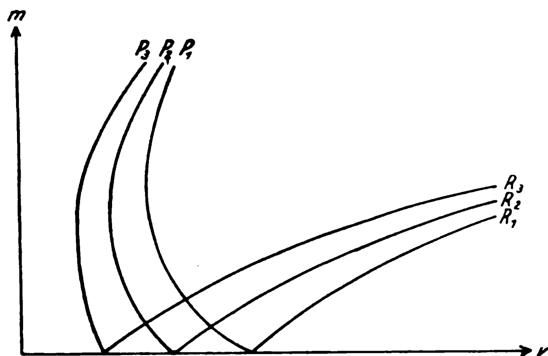


Fig. 3.

ähnlichen Aufbau wie Typus II, nur daß jetzt je drei Serien von verschiedenen Punkten ausgehen und allmählich sich nähern. Auch hier können die drei Serien noch Feinstruktur besitzen, so sind z. B. bei den positiven Stickstoffbanden (Tafel I, Fig. 4) zwei P-Serien, resp. R-Serien, die mittlere und die nach violett zu gelegene, noch in enge Dubletts mit anscheinend konstantem Abstand aufgespalten, ähnlich auch die Serien der sog. Kohlebanden. In diese drei Typen, wir wollen sie im folgenden unter Hinweis auf die Figuren nur mit Ziffern I, II und III bezeichnen, lassen sich nun alle bisher bekannten Feinstrukturen von Banden einordnen. Die Frage, ob diese von Heurlinger eingeführte Klassifizierung die zweckmäßigste bleiben wird, soll hier nicht entschieden werden.

2. Seriendarstellung und Molekülmodelle.

Ist der Feinaufbau der Banden klargestellt und ist es erst mal gelungen, die Kombinationsbeziehungen zu bilden, so ist es auch ein Leichtes, die Bandenlinien durch Serienformeln darzustellen. Sollen dieselben aber nicht lediglich den Charakter einer Interpolationsformel haben, so müssen sie selbstverständlich auch modellmäßig durch ein geeignetes Molekülmodell gedeutet werden. Als bekannt voraussetzen kann ich hier wohl die Dreiteilung der Molekülenergie in die Elektronenenergie, die Kernschwingungsenergie und in die Rotationsenergie des Molekülkernes. Über die Größe der reinen Elektronenenergie läßt sich nun auch heute noch nichts aussagen (abgesehen vielleicht von den Heliumbanden, wo die Rydbergformel angewandt wird) die Kernschwingung aber kann ja als anharmonischer Oszillator aufgefaßt werden und ist dann durch die Deslandressche Formel Gl. (1) des Kantengesetzes dargestellt. Das Hauptinteresse wendet sich also stets der Rotationsenergie der Kerne zu, und dieser Energieanteil wird ja auch bei der Aufstellung der Kombinationsbeziehungen durch die Differenzbildung der Gl. 4 von den beiden anderen Anteilen befreit. Hier ist es nun ganz lehrreich, den Entwicklungsgang zu verfolgen, den die Vorstellungen über den Aufbau eines Moleküls im Laufe der letzten Jahre durchgemacht haben, weil parallel hierzu bei den Linienspektren ein ganz ähnlicher Entwicklungsprozeß bereits durchlaufen ist. Dort ging man ja bekanntlich beim Wasserstoff von der wohldefinierten Vorstellung des Atoms als Planetensystem aus. Als aber alle Versuche fehlschlugen, dieses rein mechanische Modell auch auf andere Elemente auszudehnen, beschränkte man sich notgedrungen nur auf Überlegungen über die Verteilung der Elektronen auf bestimmte Schalen, legte dann das Modell nur durch seine verschiedenen Energieniveaus fest und ersetzte es schließlich ganz durch ein rein formales Modell ohne spezifizierte Vorstellungen, durch ein „Impulsvektorengerüst", welches jedes Energieniveau durch Angabe von drei Quantenzahlen charakterisiert. So auch bei den Molekülmodellen. Die rein mechanische Vorstellung, von der man hier ausging, war das bekannte Hantelmodell (sämtliche Molekülmodelle bleiben vorläufig noch auf das zweiatomige Molekül beschränkt, da Spektra mehratomiger Moleküle sich in der Regel nicht analysieren lassen). Doch diese einfache Vorstellung genügte nicht, um die Feinstruktur der Banden zu erklären und deshalb nahm Kratzer (63) noch einen Elektronenimpuls hinzu. Diese Vorstellung wurde dann von Kramers und Pauli (58) durch Einbau eines Kreisels in das Hantelmodell erweitert. Als auch dieses nicht genügte, griff Verf. (70) wieder auf ein astronomisches Modell, auf den Doppelstern zweier Atome mit ihren Planetensystemen zurück, um die Brücke schlagen zu können zum augenblicklichen Stand der Atomphysik, zur Systematik der Spektra mit ihren drei Impulsquantenzahlen. Einige nähere Erläuterungen über diese verschiedenen Molekülmodelle mit ihren Vorzügen und Nachteilen dürfte hier am Platze sein.

Die einfachste Vorstellung des kreisenden Hantelmodells führt uns bekanntlich zu dem

Energieausdruck $B m^2$, wo im Faktor $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ das Trägheitsmoment des Moleküls J steht. Dann müßten aber die Kombinationsbeziehungen die Gleichung

$$\Delta F(m) = F(m+1) - F(m-1) = 4B \cdot m$$

liefern, bei sämtlichen Banden des Typus I kommt man jedoch (abgesehen von Gliedern mit höheren Potenzen, die in der Regel sehr klein sind) stets auf Serienformeln der Gestalt

$$\Delta F(m) = 4B(m + \tfrac{1}{2}),$$

also auf halbzahlige Quantenzahlen. (Über Banden mit viertel Quantenzahlen s. *He* und *O*.)

Um diese Halbzahligkeit zu deuten, nahm nun A. Kratzer (63) an, daß sich über den Impuls k des Molekülkernes ein Impuls des Elektronensystems r lagert und zwar sollten hierbei die Richtungen dieser beiden Impulse stets entweder gleichgerichtet oder entgegengesetzt gerichtet sein. Das Elektronensystem kann nun ferner aufgefaßt werden als ein gegenüber der Drehgeschwindigkeit der Kerne schnell rotierender Kreisel, so daß über seinen Impuls bei der Berechnung des Kernimpulses ruhig gemittelt werden darf. Ist dieser Impuls[1]) aber einquantig, so ist sein Mittelwert nahezu $\frac{1}{2}$. Je nach der Drehrichtung des Kreisels wäre demnach der Kernimpuls $k = (m \pm \frac{1}{2})$, wenn hier m die Bedeutung des (ganzzahligen) Gesamtimpulses annimmt. Kleine Abweichungen vom Mittelwert infolge des verschiedenen Drehungssinns rufen dann aber eine Aufspaltung des Energietermes hervor. Dieses so erweiterte Hantelmodell des Moleküls führt nun in seiner Anwendung auf die Bandenspektra des Typus I zu der in der Fig. 4 (oberer Teil) angegebenen Zusammenfassung der Dubletts und vermag dadurch alle Erscheinungen des Typus I erklären, so die zur Nullinie unsymmetrische Lage der Störungen (resp. der miteinander zu kombinierenden Linien), das Ausfallen nur einer Nullinie (es ist nämlich $\nu(0 \to 1) = \nu(1 \to 0)$) und der Sprung in dem Intensitätswechsel, der bei der Nullinie in Banden des negativen Stickstoffs auftritt (24).

Wie aber sollen die Banden des Typus II und III gedeutet werden? Um auch hier eine gleichgeeignete Formel zu finden, gingen H. A. Kramers und W. Pauli (58, 59) in der Konstruktion des Molekülmodells noch einen Schritt weiter. Auch bei ihrem Modell, das als Molekül mit eingebautem Schwungrad bezeichnet werden mag, ersetzen sie das Elektronensystem durch einen Kreisel, seine Achse fällt aber jetzt nicht mehr in die Richtung des Kernimpulses, sondern bildet mit diesem einen ganz bestimmten Winkel. Da aber der Kreisel im Molekül fest verankert ist, so führt dadurch seine Rotationsachse um die Richtung des Totalimpulses eine Präzession aus, die nach Richtung und Größe lediglich durch die Drehgeschwindigkeit des Kernes bestimmt wird. Sind also die Komponenten dieses Elektronenimpulses parallel und senkrecht zur Kernverbindungsachse σ und $\pm\varepsilon$, so ist der Kernimpuls gegeben durch $k = (\sqrt{m^2 - \sigma^2} \mp \varepsilon)$, wenn m wieder der Totalimpuls ist. Somit ist die Rotationsenergie des Moleküls $B(\sqrt{m^2 - \sigma^2} \mp \varepsilon)^2$ und bei kleinen Werten von σ kann man denn noch den Wurzelausdruck nach reziproken Werten von m entwickeln, um Formeln zu erhalten, die in der Tat die für den Typus II charakteristische gegenseitige Annäherung der Serien gut darzustellen vermögen (62).

Trotzdem scheint das Modell nicht in allen Fällen stichhaltig zu sein, wenigstens nicht für die positiven Stickstoffbanden des Typus III. Vielmehr bleiben hier die Kombinationsbeziehungen auch für kleine m wie bei Typus I noch darstellbar durch $\Delta F(m) = 4B(m - \frac{1}{2})$, für große m aber nähert sich

$$\Delta F_1(m+1) = \Delta F_2(m) = \Delta F_3(m-1),$$

so daß der Rotationsterm durch Formeln wie

$$F_1(m) = B(\sqrt{m^2 + \sigma^2} - 1)^2,$$
$$F_2(m) = B m^2,$$
$$F_3(m) = B(\sqrt{m^2 + \sigma^2} + 1)^2$$

dargestellt wird, mit halbzahligen Werten von m und σ etwa $= 9$. Rein formal könnte man zwar diese Formel aus einer Reihenentwicklung der Gesamtenergie W nach Potenzen von

$$\sqrt{W_0} \quad (W_0 = E_0 + B m^2)$$

d. h.

$$W = \alpha + \beta\sqrt{W_0} + \gamma W_0$$

ableiten, wo nur die Koeffizienten geeignet zu bestimmen wären, die modellmäßige Deutung derselben geht dabei aber selbstverständlich verloren. Ein weiteres Molekülmodell[1]) liegt nun einer Arbeit von R. Mecke (70) zugrunde und zwar kann dieses Modell etwa mit einem Doppelstern verglichen werden: Jetzt erhält nämlich jedes der beiden Atome im Molekül seinen eigenen Kreisel (Elektronensystem des betr. Atoms), dann sollen wieder diese beiden Atome ihre gewohnte Rotation um ihren gemeinsamen Schwerpunkt herum ausführen, aber die Bindung zwischen

1) Die Impulse, d. h. die Größen Trägheitsmoment mal Winkelgeschwindigkeit, sollen hier stets in Einheiten von $\frac{h}{2\pi}$ gemessen werden.

1) Den Hinweis auf dieses Modell verdankt Verf. einer Mitteilung von Herrn Landé.

ihnen soll viel lockerer sein, so daß bei dieser Rotation die Kreiselachsen ihre Richtung im Raume beibehalten, genau so wie bei der Erde die Polachse im Laufe eines Jahres. Eine etwaige Präzession der Kreiselachsen wäre hier also auf jeden Fall gegenüber der Rotationsgeschwindigkeit der Kerne zu vernachlässigen. Zeichnet man sich dann wieder zu diesem Modell die Komponentenzerlegung des Totalimpulses, so erhält man ein Vektorengerüst, bestehend aus dem Kernimpuls und den beiden Impulsen der Kreisel, das aber im Gegensatz zu dem des Kramer-Paulischen Modells im Raume festliegt oder sich wenigstens nur ganz langsam um die Totalimpulsachse dreht. Von hier ist es denn nur noch einen Schritt vorwärts zu den Landéschen Gedankengängen, die bei den Linienspektren zu einer vollausgebildeten Systematik der Spektra geführt haben. In Analogie zu dieser Systematik wäre nun auch bei den Bandenspektra der Kernimpuls k aus noch unbekannten Gründen stets halbzahlig zu nehmen ($K = k - 1/2$). Der Elektronenimpuls R aber würde sich hier aus den beiden Impulsen R_1 und R_2 der Kreisel zusammensetzen, doch soll er wie bei den Linienspektren so auch hier gleich der Hälfte der Termmultiplizität sein (Singulett $R = 1/2$, Dublett $R = 1$, Triplett $R = 3/2$ usw.), für sämtliche Banden eines Bandensystems, die alle dieselbe Struktur aufweisen, wäre er demnach eine feste, charakteristische Größe. Die Feinstruktur der Energieterme ist nun in bekannter Weise zurückzuführen auf eine Richtungsquantelung des Winkels zwischen Totalimpuls J (bei den Linienspektren nennt man diese Quantenzahl die innere Quantenzahl des Termes) und Kernimpuls K, und zwar hat der Totalimpuls in ganzzahligen Schritten der Strukturregel

$$|K - R| + 1/2 = J = |K + R| - 1/2$$

zu folgen, wäre also bei gradzahligen „Multipletts" ganzzahlig, bei ungradzahligen jedoch mit K zusammen halbzahlig. Dieser Übergang von halbzahligen zu ganzzahligen inneren Quantenzahlen zeigt sich dann auch beim Stickstoff, wenn das „Bogenspektrum" (positive Gruppe) mit dem „Funkenspektrum" (negative Banden) verglichen wird (Fig. 4). Ferner hätten dann die Impulszahlen noch den drei Auswahlregeln

$$J \begin{cases} J+1 \\ J \\ J-1 \end{cases} \qquad K \begin{cases} K+1 \\ K-1 \end{cases} \qquad R \begin{cases} R+1 \\ R \\ R-1 \end{cases}$$

zu gehorchen, und zwar liegt speziell bei dem Quantensprung $J \to J - 1$ ein R-Zweig, bei $J \to J + 1$ ein P-Zweig und bei $J \to J$ ein Q-Zweig

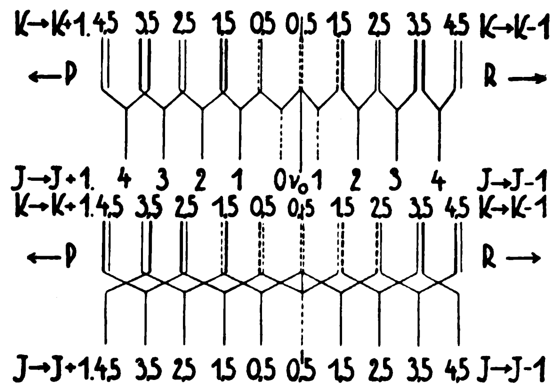


Fig. 4.

vor. Die Einschränkung der Auswahlregel bei K auf $K \pm 1$ erklärt dann die stets beobachteten Interkombinationen der Terme bei den Q-Zweigen (s. u.). Identifiziert man nun noch die Oszillationsquantenzahl n mit der Hauptquantenzahl n der Linienspektra, so wäre jetzt die Analogie zwischen Linien und Bandenspektra vollkommen und man kann dann z. B. das Kupferbandenspektrum als ein Singulettsystem, die übrigen Spektren des Typus I als Dublettsystem, die Spektren des Typus II ($C + H$ und OH-Banden) als Quartettsysteme und Interkombinationen zwischen Quartetts- und Dubletts, die positiven Stickstoffbanden des Typus III aber als Quintettsysteme deuten. Es bleibt abzuwarten, wie sich diese Systematik bei den Bandenspektra bewährt und wie sie gegebenenfalls zu erweitern wäre, der Unterteilung des Elektronenimpulses R auf zwei Atome und der damit möglichen Richtungsquantelung von R_1 und R_2 Rechnung tragend. Die Verteilung der bis jetzt untersuchten Multiplettsysteme von Molekülen auf das periodische System läßt vermuten, daß auch hier der Wechselsatz von gradzahligen und ungradzahligen Multipletts anwendbar bleibt. Leider versagt aber bei den Bandenspektra bisher noch ein Hilfsmittel, das bei den Linienspektra stets von ausschlaggebender Bedeutung bei der Festlegung des spektralen Aufbaus gewesen ist, der Zeemaneffekt.

3. Zeemaneffekt.

Der Einfluß eines Magnetfeldes macht sich vielmehr bei den Bandenspektren auf die verschiedenste Art geltend. So sind Aufspaltungen der Linien beobachtet worden, die in der Regel unsymmetrisch sind, die aber keineswegs die Aufspaltung des normalen Zeemaneffektes erreichen. Auch anomale Polarisationserscheinungen treten auf. Der Haupteinfluß scheint in dem Bestreben einer Vereinfachung des Spektrums zu bestehen, der dadurch äußerlich eine gewisse

Ähnlichkeit mit dem Paschen-Backeffekt bekommt, denn mit wachsendem Magnetfeld rücken die Dubletts eines Zweiges (etwa die des Typus I) enger zusammen und scheinen schließlich zu einer einzigen Linie zu verschmelzen. Einen kurzen Überblick über die allgemeinen Erscheinungen des Zeemaneffektes bei Bandenspektra geben die betr. Artikel im Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von L. Graetz (Bd. IV S. 538) und im Handbuch der Radiologie von E. Marx (Bd. IV S. 130), doch ist dort zu berücksichtigen, daß damals der Serienaufbau der Spektra nur in wenigen Fällen bekannt war und dadurch die beobachteten Erscheinungen oft den Eindruck einer gewissen Regellosigkeit machten. So weit sich heute die vorliegenden Beobachtungen beurteilen lassen, scheinen alle Linien eines Zweiges sich im Magnetfeld gleichartig zu verhalten, die verschiedenen Zweige jedoch durchaus verschieden, auch die Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle übt sicherlich einen großen Einfluß auf die Linienverschiebung aus. Nach Beobachtungen von E. Hulthén (47) und Deslandres und D'Azambuja (20) nimmt die Größe der Verschiebung mit wachsender Laufzahl ab, bei der Nullinie scheint sie aber Werte anzunehmen, die der normalen Aufspaltung des Atoms sehr nahekommt. Neuere Untersuchungen von R. Fortrat (25) und A. Bachem (2) an der Cyanbande 3883 zeigen, daß die Annäherung des Dubletts $\delta\nu$ durch die Formel $\frac{\delta\nu \cdot \Delta\nu}{H^2} = \varepsilon$ ($\Delta\nu$ = normale Dublettaufspaltung, H = Magnetfeldstärke) dargestellt wird, wo ε die sog. magnetische Empfindlichkeit (Fortrat) bedeutet. Für größere Feldstärken scheint die Formel noch einer Erweiterung zu bedürfen. Fortrat (25) untersucht dann noch das Verhalten der Bande λ 3870 des Swanspektrums (Typus III) im Magnetfeld, doch muß hier erst die Serienanalyse vervollkômmnet werden, bis die Resultate unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet werden können. Auch die Wasserdampfbande λ 3064 wird von ihm (26) untersucht, während Hulthén (47) die $C+H$-Bande λ 3900 (und die Zinkbande 4326) im Magnetfeld aufnimmt, beide Arbeiten mit den bereits eingangs erwähnten Resultaten: Teilweise Aufspaltung der Linien, im allgemeinen aber das Bestreben einer Vereinfachung des Spektrums, hierbei gleiches Verhalten der Linien eines Zweiges, jedoch eine Zunahme der Verschiebung bei Annäherung an die Nullinie. Bei der $C+H$-Bande scheint diese Verschiebung linear mit der Feldstärke (s. o.) vor sich zu gehen. Auf Einzelheiten kann hier aber nicht mehr eingegangen werden.

4. Isotopieeffekt.

Zum Schlusse dieses allgemeinen Teiles sei noch einiges über den möglichen Nachweis eines Isotopieeffektes bei den Bandenspektra gebracht, welcher immerhin ein gewisses Serieninteresse besitzen dürfte. Daß ein derartiger Einfluß isotoper Elemente auf die Bandenspektra meßbar tatsächlich besteht, daß also die Masse des Moleküls bei der Festlegung der Wellenlänge mitbestimmend ist, haben L. Grebe und H. Konen[1]) (37) am Blei einwandsfrei nachgewiesen, wo bekanntlich eine fast vollständige Trennung der beiden Bleiisotopen Thorblei A.G. 208 und Uranblei A.G. 206 möglich ist. Bei beiden Bleisorten zeigten die Linien gegenüber dem Bandenspektrum des gewöhnlichen Bleis eine Verschiebung von durchschnittlich etwa 0,055 Å.-E. und zwar nach verschiedenen Seiten, beim schwereren Blei nämlich nach längeren Wellen, beim leichteren jedoch nach kürzeren. Das Bleispektrum gehört aber zu den Vielkantenspektra und ist dadurch äußerst linienreich und schwer auflösbar, so daß noch die hier so notwendige Serienanalyse fehlt, um aus der Größe der Verschiebung theoretische Schlüsse ziehen zu können. Denn in den Serienformeln, die zu allererst aufzustellen wären, ist das Molekulargewicht an zwei Stellen vertreten: nämlich bei der Kernschwingung und bei der Rotation des Moleküls, dabei ist die Kernschwingung der Wurzel aus der resultierenden Masse m $\left(\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$, die Rotationsenergie jedoch dieser Masse selbst umgekehrt proportional. Ist also ν_s die Kernschwingungsfrequenz, d. h. der Abstand der Kanten von der Nullstelle der „n"-Zählung, ν_{rot} die Rotationsfrequenz, also der Abstand der Bandenlinie von der Kante, so müssen bei isotopen Elementen, deren Moleküle eine Gewichtsdifferenz von Δm aufweisen, zwei gleichgebaute Spektra entstehen, die um den Betrag $\delta\nu = \frac{\Delta m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}\left(\nu_{rot} + \frac{1}{2}\nu_s\right)$ gegeneinander verschoben sind, das Spektrum des schwereren Isotopes liegt dabei stets nach langen Wellenlängen. An der Kante einer Bande verschwindet dann immer der Isotopieeffekt der Rotation, bei der Kante mit den Oszillationsquantenzahlen $n, n' = 0{,}0$ auch noch der Isotopieeffekt der Kernschwingung. Auf Grund dieser bekannten Überlegungen will jetzt R. Mulliken (81, 82) bei den Bandenspektren des BN (B: 10, 11), SiN (Si: 28, 29, 30) und CuH (Cu: 63, 65) das Auftreten von Doppel-

1) Teilweise noch unveröffentlicht.

banden und die beobachteten Aufspaltungen der Linien (s. *Cu*) auf derartige Isotopieeffekte zurückführen und schließt dann aus der Kleinheit des Effektes bei *Cu* und aus dem Fehlen eines meßbaren Effektes bei *Zn, Cd, Hg* auf Hydridverbindungen dieser Elemente, ferner aus dem Abstand der Doppelbanden bei *BN* auf *BO* als Träger $\left(BN : \frac{\delta\nu}{\nu_s} = 0{,}0276; BO : \frac{\delta\nu}{\nu_s} = 0{,}0292\right.$; beob.: $0{,}0287 \pm 0{,}0005$). Solange aber die Theorie hier noch keine sicheren Beweise ihrer Gültigkeit erhalten hat, halte ich die Schlüsse auf bestimmte Träger des Spektrums noch für verfrüht, da diesen Schlüssen stets eine eingehende Serienanalyse des Spektrums vorauszugehen hat.

5. Experimentelle Ergebnisse.

Ich wende mich nun zu der Besprechung der einzelnen Arbeiten, die sich mit der Serienerforschung der Bandenspektra befaßt haben und damit selbstverständlich dazu beigetragen haben, die im vorstehenden Abschnitt 2 mitgeteilten Gesichtspunkte auszuarbeiten. Eine Serienanalyse in der Vollständigkeit, wie sie soeben kurz skizziert worden ist, liegt heute aber nur bei ganz wenigen Bandenspektra vor: bei den vier Bandenspektra des Cyans, des Kupfers, der zweiten positiven und der negativen Stickstoffgruppe, höchstens die Sauerstoffbanden wären hier noch zu nennen. Aus der Lage all dieser Spektra im photographisch günstigsten Spektralbereich ($\lambda\lambda$ 4600 bis 3800) erkennt man schon deutlich die experimentellen Schwierigkeiten, die in der Regel bei der Aufnahme derartiger Spektra erst zu überwinden sind. An das Studium des Aufbaus von Bandenspektra heranzugehen mit Spektralapparaten, die nicht mindestens eine Dispersion von etwa 1 bis 2 Å.-E. pro Millimeter mit einem entsprechenden Auflösungsvermögen besitzen, dürfte in den weitaus meisten Fällen keine Aussicht auf nennenswerten Erfolg haben. Es kommen also nur große Gitter hierfür in Betracht und da gelingt es nicht immer, trotz eingehender Untersuchung der günstigsten Anregungsbedingungen, die erforderliche Expositionszeit auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Weiter schreckt die Unmenge von Linien, die außerdem das Heraussuchen von Serien noch sehr erschweren kann, von einer eingehenden Untersuchung ab. Um von einem Bandenspektrum eine einigermaßen befriedigende Analyse zu erhalten, ist oft ein Zahlenmaterial von etwa 1000 Linien und mehr erforderlich. Hier versucht nun eine Arbeit von P. Lindau (65) die Ausmessung solcher Spektren möglichst zweckmäßig und schnell zu gestalten. Nach einer schon von Exner und Haschek angewandten Methode wird mit Hilfe eines guten Objektivs das Spektrum (normales Gitterspektrum) in einer derartigen Vergrößerung auf einen Schirm projiziert, daß einer Ångströmeinheit jetzt genau 2 cm (oder die Hälfte) entspricht. Bei einer Ablesungsgenauigkeit von 0,2 mm können so die 0,01 A.E. noch bestimmt werden, eine Genauigkeit, die für die Kombinationsbeziehungen in den meisten Fällen ausreicht. Ferner können auch gleichzeitig die das Heraussuchen der Serien erleichternden Vergrößerungen gemacht werden. Eine von E. Gehrcke und E. Lau (32) hier vorgeschlagene Methode, mit Hilfe von gekreuzten Lummerplatten die Entwirrung der Serien zu erleichtern, ist praktisch noch nicht durchprobiert worden.

Berücksichtigt man also diese Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Bandenspektra, so darf es nicht wundernehmen, daß bei vielen Spektren nur Teilergebnisse vorliegen. Die Arbeiten beschränken sich dann entweder nur auf die Festlegung des Kantenschemas, wozu auch schon Spektralapparate kleinerer Dispersion wertvolle Dienste leisten können, oder auf die Untersuchung von günstig gelegenen Teilbanden. Ein kurzer Überblick dürfte hier jedoch die beste Auskunft geben. Ich kann dabei am zweckmäßigsten den einzelnen Gruppen des periodischen Systems folgen. Wenn es auch heute noch nicht gelungen ist, Beziehungen zwischen Serienkonstanten und dem Atomgewicht und der Ordnungszahl zu finden [Versuche in dieser Hinsicht wurden seinerzeit vor der Bohrschen Theorie von Olmstedt u. a. gemacht, sie sind neuerdings wieder aufgegriffen worden von S. Datta bei den Erdalkalienfluoriden, (17, 18)], so zeigt sich doch immer mehr, daß chemisch nahverwandte Elemente, bzw. Verbindungen, auch Spektra gleicher Struktur zu liefern vermögen mit der gleichzeitigen Tendenz einer Verlagerung des Spektrums nach langen Wellen bei steigendem Molekulargewicht.

Ferner kann man wohl ganz allgemein noch sagen, daß mit wachsendem Atomgewicht auch eine Zunahme der Banden und durch die Vergrößerung des Trägheitsmomentes eine Verdichtung der Linienfolge Hand in Hand geht.

Das zweite Wasserstoffspektrum. Das Bandenspektrum des leichtesten Elementes, als welches man wohl sicher das zweite Wasserstoffspektrum heute ansprechen darf, hat schon stets das größte Interesse erregt, denn es bildet mit seinen beiden Kernen und zwei oder gar nur einem Elektron (H_2^+) das einfachste Schwingungssystem eines Moleküls. Es fehlt deshalb

auch nicht an Versuchen, die Theorie des Molekülmodells hier zuerst in Angriff zu nehmen, ohne daß aber diese Arbeiten [Bohr, (11), Gaus, (31), Rubinowicz, (101), Menzies, (75), Basu, (6), Marschall, (68), Niessen, (88), Pauli, (91), Wolfke, (112, 113)] von nennenswertem Erfolg begleitet gewesen wären, wie ja überhaupt die Anwendung der Quantentheorie auf das Mehrkörperproblem bisher versagt hat. Die Schwierigkeiten, die das zweite Wasserstoffspektrum der Serienanalyse bereitet, sind hauptsächlich auf das jegliche Fehlen von Kanten zurückzuführen, die hier durch den großen Linienabstand und das Übereinandergreifen der Serien noch nicht genügend ausgebildet sind. Auch durch Linienarmut zeichnet sich das Spektrum keineswegs aus, auch die Wahrscheinlichkeit besteht, daß das Spektrum die Übereinanderlagerung zweier verschiedener Spektren ist. So beschränken sich denn eine ganze Reihe von experimentellen Arbeiten darauf, bestimmte Liniengruppen durch Änderung der Anregungsbedingungen zu beeinflussen in der Hoffnung, hierdurch Serien herausfinden zu können [Barat, (5), Citron, (13), Gehrcke und Lau, (33), Nicholson, (87), Merton, (76, 77)]. Positive Ergebnisse haben diese Arbeiten bisher nicht erzielt. Die neueste Ausmessung des Spektrums dürfte von Croze, (15), und von Merton und Barrat, (79), herrühren, während Gehrcke und Lau, (33), eine Reproduktion des Spektrums zwischen $\lambda\lambda$ 6800 und 4900 (2 Å.-E. = 1 mm) geben. Immerhin sind die von Fulcher gefundenen Serien von ihm selber (29) weiter vervollständigt worden, ferner von Gehrcke und Lau (33) Auch Dieke, (21), findet eine Reihe von Serien, die mit den Fulcherbanden eng verknüpft sind. Seine Deutung der Serien als Q- und R-Zweige dürfte vorläufig jedoch noch provisorisch sein, so lange die Struktur der vollständigen Bande unbekannt ist. Es sind bisher 6 Teilbanden im Roten zwischen $\lambda\lambda$ 5950 und 6550, 4 Banden im Gelben bei $\lambda\lambda$ 5250—5700 und eine Gruppe von 5 Banden im Blauen bei $\lambda\lambda$ 4500—4750 bekannt geworden. Sie sind alle nach Rot abschattiert, doch konnte eine Zusammengehörigkeit dieser Banden zu einem System noch nicht festgestellt werden. Trifft die Deutung von Dieke zu, so würde sich das Trägheitsmoment aus dem Linienabstand ($\Delta\nu = 30\,\mathrm{cm}^{-1}$) zu $0{,}82 \cdot 10^{-40}$ berechnen, also wesentlich größer als das von Lenz angegebene ($0{,}19 \cdot 10^{-40}$). Eine etwas andere Zusammenstellung der Fulcherbanden gibt H. S. Allen, (1), auf dessen Arbeit hier nur hingewiesen sei. Ganz neuerdings hat aber O. W. Richardson, (98), eine vollständige Bande gefunden, die mit den Fulcherbanden anscheinend nichts zu tun hat. Sie besitzt je einen P-, Q- und R-Zweig, jeder Zweig bestehend aus 9 Linien, ferner sind die Kombinationsbeziehungen der Gl. (3) streng erfüllt. Das Trägheitsmoment würde sich daraus für den Endzustand zu $0{,}480 \cdot 10^{-40}$ und im Anfangszustand zu $0{,}624 \cdot 10^{-40}$ berechnen. Die Nulllinie dieser Bande liegt bei $17307{,}43\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Das zweite Element des periodischen Systems stellt nun unseren an die Spitze dieser Ausführungen gestellten Satz vom Träger eines Bandenspektrums auf eine harte Probe: Als einatomiges Edelgas vermag nämlich das Helium trotzdem ein typisches Bandenspektrum auszusenden. Wollen wir also die heute allgemein anerkannte Deutung eines Bandenspektrums als ein Molekülspektrum auch hier noch beibehalten, so müssen wir notgedrungen annehmen, daß angeregte Heliumatome sehr wohl zeitweise zu Molekülen zusammentreten können, bei deren Zerfall dann ein Bandenspektrum emittiert wird. Dieses von Goldstein entdeckte Spektrum ist nun von W. E. Curtis, (16), mit großer Dispersion neu aufgenommen, ausgemessen und teilweise auch in Serien dargestellt worden. Ferner sucht A. Kratzer, (61), auf Grund der Messungen von Curtis das Spektrum zu analysieren. Alle Banden des Systems sind zwar noch nicht bekannt, doch konnte A. Fowler, (27), seinerzeit die Banden bei $\lambda\lambda$ 4650, 3680, 3350, 3200, 3120, 3070, 3035, 3010, 2995 zu einer sogenannten Hauptserie, die Banden bei $\lambda\lambda$ 5130, 4000, 3630, 3460 zu einer Nebenserie zusammenfassen und wählte für die Darstellung der Serien eine Linienserienformel mit der Rydberg-Konstanten [s. auch Nicholson, (86)]. Dies wäre nun bis heute der einzige Fall, wo für ein Bandenspektrum eine derartige Formel anwendbar wäre. Da damals aber der Serienaufbau der einzelnen Banden noch unbekannt war, so wäre eine erneute Untersuchung dieser Seriendarstellung von großem Interesse, denn auch die Kombinationsbeziehungen der Gl. (4) lehren uns, daß die Banden $\lambda\lambda$ 4650, 3680, 3330 bzw. $\lambda\lambda$ 5130, 4000, 3650, 3460 einen Term, in diesem Falle also den Anfangsterm, gemeinsam haben müssen. Ferner besitzen noch die in das obige System nicht hereinpassenden Banden $\lambda\lambda$ 6400, 4546 und 5730 einen Term, nach Kratzer diesmal den Endterm, gemeinsam. Bande λ 5730 ist aber nach Violett abschattiert (die übrigen alle nach Rot), so daß sie wohl sicher einem anderen Bandensystem angehört. Auch bei den anderen Banden sind sonst keine weiteren Beziehungen gefunden worden, die auf eine Zusammengehörigkeit hindeuten könnten. Jede vollständige Bande besteht nun aus je sechs Serien, die Curtis mit R, R', Q, Q', P, P' bezeichnet und

deren Anordnung etwa dem Typus I entsprechen würde, nur daß hier die Doppelserien nicht von einem Punkt aus divergieren, sondern um etwa den halben Linienabstand gegeneinander verschoben sind (vgl. hierzu auch die Sauerstoffbanden). Auf Grund der Kombinationsbeziehungen (Gl. 4) und der gemeinsamen Störungen gehören aber jedenfalls die Serien R und P' bzw. R' und P zusammen. Sämtliche 6 Serien konnten jedoch nur bei λ 5730 beobachtet werden, während bei den anderen Banden einige Zweige fehlen oder wenigstens wegen zu geringer Intensität nicht gemessen wurden. Hier blieb denn wegen Fehlens der fraglichen Kombinationsbeziehungen (s. unten) die Stellung des Q-Zweiges noch unsicher. Um nun bei der Bande λ 5730 allen Kombinationsbeziehungen gerecht zu werden, war Kratzer, (61), gezwungen „viertel" Quantenzahlen $(m \pm \frac{1}{4})$ einzuführen und gleichzeitig „halbe" Quantensprünge $m \rightarrow m \pm \frac{1}{2}$ zuzulassen. Dies läßt sich nun m. E. zwangloser durch die Annahme deuten, daß jede zweite Linie sich wegen zu geringer Intensität der Beobachtung entzieht, bei der Linienzählung also jede zweite Linie übersprungen worden ist. Diese Annahme ist deshalb wahrscheinlicher, weil wir auch bei einer ganzen Reihe anderer Bandenspektren eine derartige Intensitätsanomalie in der Linienfolge (vgl. z. B. Stickstoff) vorfinden. Die vier in der Bande λ 5730 beobachteten Kombinationsbeziehungen von der Art der Gl. 3 lassen sich dann ohne Schwierigkeiten aus dem Termansatz

$$\left.\begin{aligned} R(m-1) &= F_1(2m) - f_1(2m-1), \\ R'(m) &= F_2(2m+1) - f_2(2m), \\ Q_1(m) &= F_1(2m) - f_2(2m), \\ P'(m) &= F_1(2m) - f_1(2m+1), \\ P(m+1) &= F_2(2m+1) - f_2(2m+2), \\ Q_2(m) &= F_2(2m+1) - f_1(2m+1) \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

ableiten. Derartige Interkombinationen von $F_2(m)$ mit $f_1(m)$ bzw. $F_1(m)$ mit $f_2(m)$ bei den Q-Zweigen werden wir aber jetzt stets bei allen Banden finden, die mehrere Q-Zweige besitzen.

Die Existenzmöglichkeit von unstabilen Molekülen in Edelgasen hat bereits schon zu Hypothesen über das Auftreten derartiger Banden in den Sternen geführt. So deuten z. B. Lemon, (64), und Plaskett, (92), die in Sternnebeln beobachteten Linien unbekannten Ursprunges als Bandenlinien einer Heliumverbindung und demzufolge ordnen sie diese Linien in Bandenserien ein. Bei der Ungenauigkeit der Ausmessungen von schwachen Sternspektra halte ich aber diese Deutungen noch für zu wenig gesichert.

Die erste Gruppe des periodischen Systems. Auch die Alkalimetalle müssen, obwohl sie im Dampf größtenteils einatomig sind, zeitweilig Moleküle bilden können, denn sie zeigen alle überaus linien- und kantenreiche Absorptionsspektra, die auch fast sämtlich in Fluoreszenz beobachtet worden sind (neuerdings wieder untersucht von Mc Lennan und Ainsle, (67), K, Rb, Cs). Ja es sollen sogar auch heterogene Moleküle, etwa Verbindungen wie NaK, möglich sein mit eigenen nur ihnen typischen Bandenspektra [Barrat, (4), Newmann, (85), Smith, (102)], doch sind hier weitere Versuche abzuwarten. Es ist nämlich noch von keinem Spektrum das vollständige Bandensystem bekannt oder auch nur annähernd in ein Kantenschema eingeordnet worden, auch die Auflösung der Banden stößt auf große Schwierigkeiten. Zwar untersucht H. G. Smith, (102), eine Anzahl von Banden des Na, K und NaK, findet auch in jeder Bande drei oder vier Serien, die er als P-, Q- und R-Zweige deutet und berechnet die verschiedenen Trägheitsmomente, doch reicht die Auflösung noch nicht hin, um die Struktur der Banden festzulegen und sichere Kombinationsbeziehungen aufzustellen. R. W. Wood, (113), hat hier wohl als erster eine für die Serienforschung der Banden sehr geeignete Methode angewandt, welche beim Jod z. B. schon von Erfolg gekrönt war: Regt man nämlich die Fluoreszenzspektra mit monochromatischem Lichte an, so kann das betreffende Molekül nur in einen durch die Anregungslinie ganz bestimmten Anfangszustand gehoben werden, folglich kann es bei der dann folgenden Fluoreszenzemission auch nur aus jeder Bande einer Längsserie (gleicher Anfangszustand, verschiedene Endzustände) höchstens drei Linien entsprechend den Rotationsänderungen $m \begin{cases} m+1 \\ m \\ m-1 \end{cases}$ emittieren, so daß durch diese Auslese das Spektrum ganz erheblich vereinfacht wird. Die Schwierigkeiten liegen hier nur in der geringen Lichtstärke derartiger „Resonanzspektra" und in der Tatsache begründet, daß starke monochromatische Anregungslinien in der Regel schon mehrere der feinen Absorptionslinien gleichzeitig überdecken, was schon wieder die Identifikation der Linien erschwert. R. W. Wood, (115), fand auf diese Weise beim Natrium Längsserien mit der Oszillationsfrequenz $\Delta\nu \sim 150\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Von der Untergruppe der ersten Reihe ist nur das Kupferbandenspektrum von R. Frerichs, (28), vollständig analysiert worden, fast gleichzeitig mit ihm von E. Bengtsson, (7), der jedoch weniger Banden untersucht und das Kantenschema nicht ganz richtig angibt. Das

Spektrum kann als typischer Repräsentant eines Bandenspektrums gelten, jede Bande enthält nur je einen R- und P-Zweig und die Abstandsfolge ist dabei so groß, daß das Spektrum mühelos bis zur Kante aufgelöst werden kann, wo denn das „Umklappen" des R-Zweiges (die Banden sind nach Rot abschattiert) charakteristisch hervortritt (s. Fig. 2 der Tafel). Eine an den höheren Seriengliedern noch beobachtete Aufspaltung muß auf Grund von theoretischen Überlegungen von Mulliken, (82), und Mecke, (74), als Isotopieeffekt der beiden Kupferisotopen gedeutet werden. Die Größe dieses Isotopieeffektes läßt dann, wie bereits erwähnt, auf eine Wasserstoffverbindung des Kupfers als Träger des Bandenspektrums schließen. Man ist nämlich heute immer mehr geneigt, derartige Spektra, die sich alle durch gute Auflösung der Kanten auszeichnen und nur bei Anwesenheit von Wasserstoff zu erscheinen pflegen, auf solche Hydridverbindungen zurückzuführen ungeachtet des Umstandes, daß vielleicht vom rein chemischen Standpunkte aus hiergegen Bedenken erhoben werden könnten. Wie aber schon alle bis jetzt angeführten Beispiele zur Genüge beweisen, ist die Frage nach dem wirklichen Träger eines Bandenspektrums heute in den meisten Fällen noch ein ungelöstes Rätsel. Bei allen Banden wird stets nur die

n \ n'	0	1	2	3
0	**4280**	**4650**		
1	**4006**	**4328**	**4690**	4734
2	3777	**4063**	**4380**	
3			4124	

Verbindung als Träger angegeben, der auf Grund der Anregungsbedingungen die größte Wahrscheinlichkeit zukommt. Dies ist hier $Cu \cdot H$. Ich gebe nun im folgenden noch das Kantenschema[1]) und die „Nullinienformel" des Kupferspektrums an:

$$\nu_0 = 23311{,}15 + (1658{,}81\,n - 44{,}71\,n^2) - \\ - (1903{,}48\,n' - 37{,}18\,n'^2).$$

Wegen der übrigen Serienkonstanten verweise ich auf die zitierte Arbeit.

Von der zweiten Gruppe des periodischen Systems haben besonders die Banden der Halogenverbindungen durch ihre glänzende Erscheinung (es sind dies die Banden, die im Bogen der Effektkohlen erscheinen, vornehmlich die der Fluoridverbindungen) von jeher die Aufmerksamkeit erregt. Die Banden lassen sich wohl leicht in Kantenserien einordnen, die Richtigkeit dieser Serieneinordnung kann aber noch nicht einwandfrei erwiesen werden, da an eine Auflösung der feinen Banden mit den heutigen spektroskopischen Mitteln nicht zu denken ist. Alle Bandensysteme zeigen gewisse Ähnlichkeiten miteinander und auf die Versuche hier Beziehungen zum Atomgewicht abzuleiten, habe ich bereits hingewiesen (17). Bei den sogenannten Metallbanden (Oxydbanden) ist es im wesentlichen bei den älteren Untersuchungen geblieben. Nur beim Be lassen sich jetzt nach Messungen von L. Glaser (36) u. a. die Kanten in Analogie zu anderen Spektren (z. B. Cyan, N_2) leicht in ein Kantenschema einordnen. Die Kantenformel dieses Schemas habe ich dann wie folgt berechnet:

$$\nu = 21231{,}6 + n\,(1354 - 8{,}9\,n) - \\ - n'\,(1465 - 12{,}7\,n').$$

Ein Serieninteresse haben auch hier zunächst nur die Hydridverbindungen des Mg und die der Untergruppe Zn, Cd, Hg erhalten, immerhin bleiben die Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Das Kantenschema ist nämlich bei allen Elementen gänzlich unbekannt (für Hg s. die Tabelle), nur einige Banden sind untersucht worden, so von Heurlinger, (42), nach Messungen von Fowler die MgH-Banden bei $\lambda\lambda$ 5211 und 5622. Er findet je vier P-, Q- und R-Zweige, so daß wir hier den vollständigen Typus II einer Bande mit sogenannten Dublettserien vor uns hätten. Kombinationsbeziehungen aber, die sicherlich vorhanden sind, sind noch nicht aufgestellt worden. Von den Zn-, Cd-, Hg-Banden wurden auf ihre Struktur hin untersucht [E. Hulthén, (47, 48, 49), A. Kratzer, (60)] bei Zn die Banden $\lambda\lambda$ 4326 und 4270, bei Cd die Banden $\lambda\lambda$ 4510 und 4310, die beidemal den Endzustand gemeinsam haben, bei Hg die Banden $\lambda\lambda$ 4219, 4017, 3728, 3500, von denen $\lambda\lambda$ 4017, 3728 und 3500 gemeinsamen Endzustand, $\lambda\lambda$ 4219 und 4017 gemeinsamen Anfangszustand haben. Die Struktur der Banden ist dabei die des Typus I mit schnell zunehmender Trennung der Komponenten, ferner gehen die Serien beim Hg nicht von demselben Punkte aus. Damit bekommen die Banden große Ähnlichkeit mit den Heliumbanden, nur daß hier keine viertel Quantenzahlen[1]) auftreten und man nicht anzunehmen braucht, jede zweite Linie sei übersprungen worden. Demnach lassen sich die Kombinationsbeziehungen aller Banden aus dem Termansatz ableiten:

1) Die fettgedruckten Banden sind auf ihre Struktur hin näher untersucht worden.

1) Die Berechnungen von A. Kratzer sind hier m. E. nicht ganz zutreffend.

$$\left.\begin{aligned} R_1(m-1) &= F_1(m) - f_1(m-1), \\ R_2(m-1) &= F_2(m) - f_2(m-1), \\ Q_1(m) &= F_1(m) - f_2(m), \\ P_1(m+1) &= F_1(m) - f_1(m+1), \\ P_2(m+1) &= F_2(m) - f_2(m+1), \\ Q_2(m) &= F_2(m) - f_1(m). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Auch hier bilden die Q-Zweige wieder Interkombinationen.

Dritte Gruppe. Beim Bor sind seinerzeit von Jevons, (53), zwei Bandensysteme ausgemessen worden, die dem Borstickstoff zugeschrieben werden, da sie bei Anwesenheit von aktivem Stickstoff erscheinen. Beide Systeme (die Banden sind alle nach Rot abschattiert) lassen sich leicht in zwei Kantenschemas einordnen. Da sie gut der Deslandresschen Formel gehorchen, gebe ich wegen der großen Zahl der Banden nur die beiden Kantenformeln an, wie ich sie aus den Messungen von Jevons, (53), berechnet habe:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 23650 + n(1250{,}3 - 11{,}5\,n) - \\ &\quad - n'(1871{,}9 - 11{,}5\,n'), \\ \nu &= 42885 + n(1268{,}9 - 10{,}2\,n) - \\ &\quad - n'(1871{,}9 - 11{,}5\,n'). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Man sieht also, daß beide Systeme den Endzustand gemeinsam haben, somit auch der Träger bei beiden derselbe ist. Über die Struktur der Banden ist nichts bekannt, aber aus der Tatsache, daß alle Banden doppelt sind, schließt R. Mulliken[1], (81), hier auf einen Isotopieeffekt der beiden Borisotopen 10 und 11 und will auf Grund von theoretischen Überlegungen über die Größe der zu erwartenden Schwingungsfrequenz das Spektrum dem BO zuordnen (s. oben).

Auch das Aluminiumbandenspektrum läßt sich leicht in ein Kantenschema einordnen, das ich im folgenden wiedergebe:

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	4842	5079	5337	5615					
1	4648	4866	5102	5358	5635				
2	4470	4672	4888	5123	5376	5651			
3	4308	4494	4694	4909	5143	5394	5666		
4	4158	4330	4516	4715	—	5161	5409	5677	
5		4181	4352	4537	4736	—	5177	5422	5687
6			4202	4373	4557	4754	—	5192	5434
7				4223	4394	4576	4771	—	5205
8					4243	4412	4594	4788	—
9						4261	4430	4610	4801
10							4279	4463	4625

Es konnte durch eine neuere Untersuchung von Mörikofer (80), (38), welcher 71 Kanten[2]) mißt, ganz wesentlich ergänzt werden. Die aus seinen Messungen berechnete Kantenformel lautet dann:

$$\nu = 20646{,}0 + n(866{,}1 - 4{,}0\,n) - \\ - n'(971{,}0 - 7{,}2\,n').$$

Über die Struktur dieser Banden läßt sich aber gar nichts aussagen, etwas mehr jedoch über die Banden des Aluminiumhydrids. Mörikofer mißt nämlich die drei nach Rot abschattierten Banden bei $\lambda\lambda$ 4241, 4353, 4066 und Stücke von λ 4586 genauer und findet in jeder derselben drei Serien, von denen zwei nach einer Kante zulaufen, die dritte aber eine zweite nach langen Wellenlängen zu gelegene Kante bildet. Da bei dieser Kante auch das Intensitätsminimum der beiden anderen Serien liegt, so handelt es sich offensichtlich um einen P-, Q- und R-Zweig, doch wird nicht der Versuch gemacht, hier Kombinationsbeziehungen aufzustellen. Diese ausführliche Arbeit enthält dann ferner noch eingehende Versuche über die Anregungsbedingungen der Aluminiumbanden und einiger anderer Bandenspektra, auf die hier aber nur hingewiesen sei.

Vierte Gruppe. Durch eine Fülle von Bandenspektra zeichnet sich nun der Kohlenstoff aus. Ich übergehe hier absichtlich die komplizierten Bandenspektra der zahlreichen Benzolderivate im Ultravioletten, da ihre Struktur noch zu unübersichtlich ist; daran ändern auch nicht

1) Anmerkung bei der Korrektur. R. Mulliken gibt neuerdings in Nature **114**, 349, 1924 die folgenden Kantenformeln an:

$$B^{10}O:\nu = \left\{\begin{matrix} 23652{,}2;\ 23698{,}9 \\ 23526{,}0;\ 23512{,}7 \end{matrix}\right\} + n(1285{,}6 - 11{,}7\ n) - n'(1926{,}8 - 12{,}21\,n')$$

$$B^{11}O:\nu = \left\{\begin{matrix} 23661{,}6;\ 23648{,}3 \\ 23535{,}4;\ 23522{,}1 \end{matrix}\right\} + n(1247{,}9 - 10{,}6\ n) - n'(1873{,}2 - 11{,}68\,n')$$

$$B^{10}O:\nu = (42874{,}6 - 0{,}19\,nn') + n(1304{,}6 - 10{,}43\,n) - n\ (1927{,}9 - 12{,}66\,n')$$

$$B^{11}O:\nu = (42880{,}9 - 0{,}17\,nn') + n(1268{,}8 - 9{,}98\,n) - n'(1872{,}9 - 11{,}84\,n')$$

Auch die Anregungsbedingungen sprechen mehr für BO als für BN.

2) Um die Tabelle abzukürzen, sind die letzten 13 Kanten für $n' > 8$ und $n > 10$ weggelassen worden. Sie lassen sich aber leicht in das Schema einfügen.

$n \backslash n'$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	**5165**	**5635**	6188					
1	4737	**5129**	**5585**	6120				
2	4382	4715	5101	5541	6052			
3		4371	4697	—	5502	5999		
4			4365	4684	—	5473		
5					4673		5442	
6						4666		5423
7							4663	

viel die neueren Arbeiten von V. Henri, (39—41), der die Absorptionsbanden des Benzols und des Naphthalins in Deslandressche Serien einzuordnen versucht und eine Arbeit von P. Pringsheim, (97), der durch ein monochromatisch erregtes Resonanzspektrum Serienzusammenhänge herauszufinden versucht, leider aber ohne Erfolg. Einen guten Überblick über die verschiedenen dem Kohlenstoff zuzuschreibenden Bandenspektra, insbesondere über ihre Entstehungs- und Anregungsbedingungen geben R. T. Merton und R. C. Johnson, (78). Untersucht werden dort die sogenannten Kohlebanden (Teile des Swanspektrums), die Kohlenwasserstoffbanden ($C+H$-Banden), die bekannten Banden des Kohlenoxyds, ferner noch zwei weitere Kohlenoxydspektra, von denen das eine nur bei hohem CO-Druck erscheint, das andere hingegen bei äußerst geringem Partialdruck des CO (es ist dies das sogenannte Kometenschwanzspektrum), schließlich noch ein nach Rot abschattiertes Spektrum, welches aus Bandentripletts besteht und zur Erzeugung die Anwesenheit von Wasserstoff erfordert. Von diesen Spektren sind nun einige auch schon auf Serienaufbau hin untersucht worden. Ich gebe zunächst das Kantenschema der Kohlebanden an, welches durch Untersuchungen von T. Heurlinger, (42), bestätigt wird. Er ordnet nämlich die Linien einiger Banden der ersten und zweiten Längsserie in Serien ein, findet besonders auch eine Reihe von gemeinsamen Störungen, gibt aber noch keine Kombinationsbeziehungen an. Größtenteils sind dabei die Bonner Messungen von Komp und Leinen verwendet worden. Die Struktur der Banden ist die des Typus III, also sogenannte Triplettserien, wo aber die Tripletts noch in zwei Komponenten aufgespalten zu sein scheinen.

Einige Banden des Kohlenoxydspektrums werden von Hulthén, (50), gemessen und in Serien eingeordnet, ferner stellt er für diese Banden die Kombinationsbeziehungen der Gl. (2) auf. Da er aber in jeder Bande nur je einen R-, Q- und P-Zweig findet, so läßt sich über die wohl sicher vorhandene Feinstruktur der Linien nichts aussagen. Auf Grund dieser Kombinationsbeziehungen haben nun die Banden $\lambda\lambda$ 5607, 5198, 4835, 4510 der Bandengruppe „a" den Anfangszustand gemeinsam, so daß sie sich durch die Nullinienformel

$$\nu_0 = 22154{,}6 - n'(1487{,}05 - 14{,}85\,n')$$

darstellen lassen. Ebenso zeigt sich, daß die Bande 4394 der Gruppe „b" mit λ 4838 denselben Endzustand hat. Da ferner eine konstante Schwingungsdifferenz von 2080,8 zwischen den Banden der beiden Gruppen besteht, so ist auch die Gruppe „b" durch eine gleiche Formel

$$\nu = 24235{,}4 - n'(1487{,}05 - 14{,}85\,n')$$

darstellbar, der Anfangspunkt der Zählung von n liegt jedoch noch nicht ganz fest.

Bei den $C+H$-Banden sind von Hulthén, (47—49), und Heurlinger, (44), die Banden $\lambda\lambda$ 4300 und 3900 ausgemessen und eingeordnet worden. Auch Kratzer, (62), gibt auf Grund dieser Messungen eine Termdarstellung und berechnet noch die Serienkonstanten. Beide Banden gehören verschiedenen Bandensystemen an, die aber beide vollkommen unbekannt sind. Doch ist es immerhin wahrscheinlich, daß wenigstens beiden Banden der Endterm gemeinsam ist. Das Spektrum ist im Aufbau ganz der charakteristische Vertreter des Typus II: Bei λ 4300 treten alle zwölf Zweige auf, bei λ 3900 fehlen jedoch die 6 gestrichelt gezeichneten Zweige. Alle gefundenen Kombinationsbeziehungen lassen sich dann durch den folgenden Termansatz befriedigen [R. Mecke, (70)]

$$\begin{aligned}
P_1(m+1),\ R_1(m-1) &= F_1(m) - f_1(m\pm 1),\\
Q_1(m-1) &= F_3(m) - f_1(m),\\
P_2(m+1),\ R_2(m-1) &= F_2(m) - f_2(m\pm 1),\\
Q_2(m-1) &= F_4(m) - f_2(m),\\
P_3(m+1),\ R_3(m-1) &= F_3(m) - f_3(m\pm 1),\\
Q_3(m-1) &= F_1(m) - f_3(m),\\
P_4(m+1),\ R_4(m-1) &= F_4(m) - f_4(m\pm 1),\\
Q_4(m-1) &= F_2(m) - f_4(m).
\end{aligned}$$

Bei λ 3900 fehlen die Zweige, die die Anfangsterme $F_1(m)$ und $F_4(m)$ besitzen und hierdurch fallen auch die Kombinationsbeziehungen innerhalb der Bande fort. Die übrigen Bandenspektra des Kohlenstoffs sind kaum näher bekannt geworden. Erwähnt sei nur, daß die

erste **negative Gruppe** von **Deslandres** sich durch die Kantenformel

$$\nu = 45649 + n(1698{,}2 - 25{,}1\,n) - \\ - n\,(2195{,}5 - 15{,}0\,n')$$

darstellen läßt (55).

Ein regeres Interesse haben aber in letzter Zeit die Bandenspektren des Siliziums gefunden. R. Mulliken, (83), kündigt eine Untersuchung des Spektrums von SiN an, dessen Nullinien sich durch die Formel

$$\nu_0 = 24786 + n'(268{,}6 - 4{,}55\,n - 0{,}15\,n) - \\ - n'(1338{,}5 - 12{,}10\,n)$$

und die Bandenlinien durch die Formel

$$\nu = \nu_0 \pm 2\,m\;(0{,}70 + 0{,}005\,n') + \\ + (0{,}062 - 0{,}005\,n')\,m^2$$

darstellen lassen sollen. Es werden stets eine starke und zwei schwache Banden zusammen beobachtet, die er den Isotopen Si 28, Si 29, Si 30 zuschreibt.

Das Bandensystem von SiO_2 läßt sich nach dem Kantenschema, welches W. Jevons, (54), für über 40 Kanten gibt, in die Kantenformel

$$\nu = 42643 + n(844{,}5 - 5{,}8\,n) - \\ - n'(1236{,}0 - 6{,}04\,n')$$

bequem einordnen. Weitere neuere Untersuchungen über Si-Banden, jedoch ohne Serienanalyse, liegen vor von C. Porlezza, (93—95) und A. del Campo, (12).

Cyanspektrum. Auf die Struktur der violetten Cyanbanden[1]) brauche ich hier nicht näher einzugehen. Nur der Vollständigkeit halber gebe ich das Kantenschema der bisher untersuchten Banden und die Nullinienformel gemeinsam mit der Kantenformel der roten Cyanbanden, die mit den violetten den Endterm gemeinsam haben, wieder.

$$\nu = 25799{,}77 + n(2243{,}88 - 20{,}25\,n) - \\ - n'(2055{,}64 - 13{,}75\,n'),$$

$$\nu = 14430 + n(1728{,}5 - 13{,}5\,n) - \\ - n'(2056{,}0 - 13{,}25\,n'),$$

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6
0	**3884**	**4216**	**4606**				
1	**3590**	**3872**	**4197**	**4578**			
2		**3586**	**3862**	**4181**	4553		
3			3584	3855	4168	4532	
4					3850	4153	4515

Die roten Banden sind auch jetzt noch nicht näher untersucht worden, die violetten hingegen sind die Vertreter des Typus I. Fig. 1 der Tafel zeigt eine Photometerkurve der Bande λ 3883 in der Nähe der Nullinie mit der charakteristischen Störung von P (60).

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien.

Die alte Streitfrage nach dem Träger dieses Spektrums läßt sich wohl heute dahin beantworten, daß das Spektrum sicher nicht dem Stickstoffmolekül allein zuzuschreiben ist. Die von Heurlinger und Kratzer vermutete Übereinstimmung der Serienkonstanten zwischen den roten Cyanbanden und den positiven Stickstoffbanden besteht nämlich nicht[1]), ferner scheint auch die Gegenwart von Kohlenstoff für das Erscheinen des Spektrums unbedingt erforderlich zu sein. An Arbeiten, die bei der Diskussion dieses Punktes in Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie (S. 132) nicht mehr berücksichtigt werden konnten, seien erwähnt: E. Freundlich und E. Hochheim, (23), (reine Temperaturanregung im elektrischen Ofen), R. T. Birge, (8a), M. Toussaint, (105), R. Mecke, (70).

Die fünfte Gruppe. Wie der Kohlenstoff zeichnet sich auch der Stickstoff durch eine ähnliche Fülle von charakteristischen Bandenspektren aus. Zu erwähnen wären die vier positiven Gruppen, die negative Gruppe und einige Verbindungsspektra (NO, NH_3), von den das Cyanspektrum bereits berücksichtigt worden ist. Der Aufbau der **ersten positiven Gruppe** ist zwar noch gänzlich unbekannt (die Kernschwingungsfrequenzen des Anfangs- und Endterms sind hier von der Größenordnung 1620 und 1435, so daß die von Heurlinger, (43), angebene Formel nicht zutrifft, s. oben Cyan), ebenso die **dritte Gruppe**, vielleicht ein Spektrum des NO (die von Deslandres untersuchte Bande 2370 enthält 8 Serien mit vier Kanten). Die **zweite positive Stickstoffgruppe** dürfte aber das Spektrum sein, welches heute in bezug auf Serienanalyse am vollständigsten untersucht worden ist. Die Arbeiten von R. Mecke, (70, 73), und P. Lindau, (66, 73), bringen die Ausmessung, Termdarstellung und Kombinationsbeziehungen von acht Banden der drei ersten Längsserien ($\lambda\lambda$ 3577, 3805, 4059, 3536, 3755, 3998, 3710, 3942), fast gleichzeitig erschien eine Untersuchung der fünf Banden $\lambda\lambda$ 3371, 3577, 3805, 3536, 3755 von E. Hulthén und G. Johansson, (52), und auch R. T. Birge (8a), kündigt eine Analyse der Bande 3371 an. Ich gebe im folgenden das durch diese Serienanalysen vollkommen gesicherte Kantenschema und in Fig. 4 der Tafel eine Reproduktion einer Bande mit den charakteristischen Tripletts wieder. Der Anfangsterm läßt sich zwar nicht in eine Deslandressche Formel bringen, doch gehorcht der Endterm der Formel

$$\nu = \nu_0 - n'(1718{,}4 - 14{,}50\,n')$$
$$[\nu_0 = 29663 + f(n)]$$

1) Die fragliche Schwingungsfrequenz ist nicht 1728 wie bei den roten Cyanbanden, sondern ∾ 1435 (s. Stickstoff).

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	**3371**	**3577**	**3805**	**4059**	4344	4666						
1	3159	3339	**3536**	**3755**	**3998**	4269	4574	4917				
2	2977	3136	3309	3500	**3710**	**3942**	4201	4490	4814			
3	2820	2062	3116	3285	3469	3671	3894	4131	4416	4723		
4		2814	2953	3104	3267	3446	3642	3857	4094	4356	4648	4975

recht gut. Zu erwähnen wäre hier noch, daß die vierte positive Gruppe mit der zweiten diese Formel gemeinsam hat, für ν_0 braucht nämlich nur der Wert 44214 eingesetzt zu werden, um auch diese Gruppe gleich gut darzustellen.

Das Bandenspektrum der zweiten Gruppe ist ein Vertreter des Typus III, doch sind zum mindesten die beiden nach Violett zu gelegenen Triplettkomponenten $R_1 P_1$ und $R_2 P_2$ noch jede in ein enges Dublett aufgespalten, und zwar tritt hier die schon häufiger bemerkte wechselnde Intensitätsfolge in Erscheinung, bei der jede zweite Linie in der Serienfolge geschwächt ist, so daß bei den eben erwähnten Dubletts abwechselnd die brechbarere oder weniger brechbare Komponente die stärkere ist (vgl. die schematische Darstellung des Serienverlaufes in Fig. 4, unterer Teil).

Für alle fünf Komponenten des „Tripletts" sind nun die Kombinationsbeziehungen Gl. (4), erfüllt, ferner findet P. Lindau, (66), eine ganze Anzahl von Störungen, so in jeder Bande der ersten Längsserie eine Intensitätsanomalie, in den Banden der zweiten Längsserie sechs anomale Aufspaltungen der engen Dublettlinien, in Banden der dritten Längsserie wieder eine Reihe von Intensitätsstörungen. Auf die Formeldarstellung des Serienverlaufes ist bereits eingegangen worden.

Ganz analog wie bei den positiven Banden konnte die Serienuntersuchung auch bei den negativen Stickstoffbanden [M. Faßbender, (24)], durchgeführt werden. Auch hier hat sich auf Grund der Kombinationsbeziehungen Gl. (4) das bekannte Kantenschema bestätigt gefunden. Ich gebe es im folgenden wieder, die Deslandressche Kantenformel ist hier für Anfang und Endzustand gleich gut erfüllt. Für die Nullinien lautet sie

$$\nu = 25\,565{,}9 + n\,(2398{,}2 - 26{,}5\,n) - \\ - n'\,(2190{,}9 - 16{,}3\,n').$$

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7
0	**3914**	**4278**	**4708**	5227				
1	3581	**3884**	**4237**	**4651**	5150			
2		3563	3857	**4199**	4599	5075		
3		3298	3548		4167	4554	5018	
4			3296				4515	4961
5								4485

Genauer untersucht wurden besonders die Banden $\lambda\lambda$ 3914, 4278, 4708, 3884, 4236, 4651, 4199. Fig. 3 der Tafel gibt ein Bild vom Aussehen dieser leicht auflösbaren Banden (3914). Es ist der Typus I der Cyanbanden: jede Linie ist in zwei in der Reproduktion allerdings kaum zu erkennenden Komponenten aufgespalten, auch hier fällt wieder der Intensitätswechsel in der Linienfolge auf, von dem der obere Teil der Fig. 4 eine schematische Darstellung gibt. Der plötzliche Sprung bei der Nullinie findet dabei in der angegebenen Zusammenfassung der Komponenten seine zwanglose Erklärung (s. oben). Banden der zweiten Längsserie weisen noch eine charakteristische Störung auf, die sich durch eine Reihe von aufeinanderfolgenden Linien hindurchzieht und sich in einer starken Verschiebung der nach Violett zu gelegenen Komponente zuerst nach Rot dann nach Violett zu, verbunden mit einer Intensitätsabschwächung äußert.

Serientheoretisch wichtig dürfte ferner für die Stickstoffbanden der experimentelle Nachweis von W. Wien, (111), sein, daß Kanalstrahlen, die die negativen Banden emittieren, im Sinne einer positiven Ladung abgelenkt werden, die Träger der positiven Banden jedoch sich neutral verhalten. Von den neueren Arbeiten, die sich auch mit den Anregungsbedingungen der Stickstoffbanden beschäftigen, erwähne ich hier die Untersuchung von W. Steubing und M. Toussaint, (106), (108), über den Einfluß von Edelgasen auf die Intensitätsverteilung in den Banden, ferner H. Kirschbaum, (57), P. Zeit, (116), L. u. E. Bloch, (9).

Über den Aufbau der übrigen Bandensysteme ist nichts Wesentliches bekannt geworden. W. B. Rimmer, (99), untersucht zwar Banden des Ammoniakspektrums, ohne daß man aber serientheoretisch etwas daraus schließen könnte. Über die Spektra der anderen Ele-

mente dieser Gruppe ist Neues nicht nachzutragen.

Die sechste Gruppe. Beim Sauerstoff sind mehrere Bandenspektra bekannt und in Serien eingeordnet worden, nämlich zwei Absorptionsspektra und ein Emissionsspektrum im Ultraviotten, während mir neuere Untersuchungen der negativen Sauerstoffbanden seit der Arbeit von Steubing nicht bekannt geworden sind. Ich behandle zunächst das von R. Runge, (100), untersuchte Emissionsspektrum im Ultravioletten. Es besteht aus einer großen Zahl von nach Rot abschattierten Banden zwischen $\lambda\lambda$ 2200 bis 4900, von denen Runge sieben genauer untersucht. Die Struktur ist ganz die des Cyantypus I (ohne die Q-Zweige), wo die Aufspaltung erst in den höheren Seriengliedern in Erscheinung tritt. Dabei gehorchen die Nullstellen der Banden der Formel

$$\nu = 33518{,}42 - n'(1316{,}31 - 11{,}49\, n'),$$

sie haben also alle den Anfangszustand gemeinsam. Dies müßte sich nun auch in den Kombinationsbeziehungen ausdrücken, doch gibt Runge nur die Serienkonstanten an. Rechnet man aber diese entprechend um, so findet man in der Tat, daß für alle Banden mit großer Annäherung die Beziehung

$$R(m) - P(m-1) = 6{,}476\,(m - \tfrac{1}{4})$$

gilt; also wieder „viertel" Quantenzahlen, wie das ja schon in den Serienformeln zum Ausdruck kommt, wo der R-Zweig nicht die direkte Fortsetzung des P-Zweiges, sondern etwa um die halbe Schwingungsdifferenz gegen diesen verschoben ist. Ob wir auch hier wie beim Helium annehmen müssen, jede zweite Linie ist bei der Zählung überschlagen worden, läßt sich sicher noch nicht entscheiden, aber wir finden dieselbe Erscheinung bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden, d. h. den fünf Banden, die die Fraunhoferschen Linien terrestrischen Ursprunges A, B, α, α', α'' hervorrufen. Auch diese Banden lassen sich alle in die Deslandressche Formel

$$\nu_0 = 13117{,}6 + n\,(1418{,}86 - 14{,}05\, n)$$

einordnen, sie gehen also sämtlich zu demselben Endzustand des Moleküls über. Die Dublettserien können als Typus I gedeutet werden, da aber beide Serien des R- bzw. P-Zweiges nicht von derselben Nullstelle ausgehen, so sind die beiden Komponenten schon von vornherein beträchtlich getrennt. Auch hier bilden dann die R-Zweige nicht die direkten Fortsetzungen der P-Zweige, doch findet man aus den von Heurlinger, (42), mitgeteilten Serienkonstanten der R- und P-Zweige die durch Ausmerzung des Anfangszustandes notwendigerweise für alle Banden identischen Kombinationsbeziehungen recht gut erfüllt:

$$R_1(m) - P_2(m) = 11{,}60\,(m + \tfrac{1}{4}) - 0{,}008\,(m + \tfrac{1}{4})^2,$$
$$R_2(m) - P_1(m) = 11{,}55\,(m + \tfrac{1}{4}) - 0{,}008\,(m + \tfrac{1}{4})^2.$$

Es gehören also der R_2- und P_1-, bzw. R_2- und P_1-Zweig zusammen.

Hier scheint nun wieder meines Erachtens die Annahme einer Intensitätsanomalie in der Serienfolge berechtigt zu sein, denn nach Lester, (s. (42)), schachteln sich genau zwischen den starken Absorptionslinien der P-Zweige noch sehr schwache Serien ein, die die Fortsetzungen der R-Zweige zu sein scheinen.

Ein weiteres Absorptionsspektrum des Sauerstoffs liegt im Schumanngebiet, wo aber die vorliegenden Aufnahmen noch nicht ausreichen, uns die Struktur zu enthüllen. Doch läßt sich nach den Messungen von L. u. E. Bloch, (10), eine Bandengruppe von 7 bis 8 Banden in die Kantenformel $\nu = 50046 + n\,(696 - 15\, n)$ zusammenfassen, die also einen gemeinsamen Endzustand dieser Gruppe andeutet. Eine weitere von E. Dudeaux und P. Jeantet, (22), gefundene Bandengruppe unterscheidet sich von der ersteren nur durch die konstante Schwingungsdifferenz — 1555, von dieser Größenordnung wäre demnach dann die Kernschwingungsfrequenz des Endzustandes. Bei allen Bandenspektra des Sauerstoffs liegt aber der Anfangspunkt der „n"-Zählung noch nicht fest, da nur Stücke von Längsserien, bzw. Querserien jedesmal bekannt sind. Da aber beide Absorptionsspektra, das im Roten als auch das im Ultravioletten, bereits bei niedriger Temperatur des Sauerstoffs in Absorption erscheinen, so kann man wohl mit Recht annehmen, daß beide Bandenspektra denselben Endzustand besitzen, zumal wir beim Jod einen ähnlichen Fall antreffen werden. Beziehungen zu dem Emissionsspektrum von Runge lassen sich jedoch nicht auffinden. Über ein weiteres Emissionsspektrum des Sauerstoffs im Ultravioletten s. R. C. Johnson, (56).

Wieder besser bekannt ist das Spektrum der Hydridverbindung vom Sauerstoff, die ultravioletten Wasserdampfbanden (Tafel, Fig. 5), obgleich es dort noch nicht gelungen ist, das Kantenschema aufzufinden. Untersucht sind lediglich zwei Banden von T. Heurlinger, (42), bei $\lambda\lambda$ 3064 und 3222 (nach Messungen von Grebe und Holtz) und von W. W. Watson, (110), bei λ 2811 und 2875 (mit Angabe einer weiteren Bande bei 3021, die auch W. Mörikofer, (80), findet). Struktur aller dieser Banden ist die der $C+H$-Bande 3900, also der Typus II, ohne die gestrichelt gezeichneten Zweige. Hierdurch

fallen ja auch wegen der Interkombinationen bei den Q-Zweigen die Kombinationsbeziehungen innerhalb einer Bande weg und die Verff. müssen sich dadurch im wesentlichen auf die Wiedergabe der Serieneinordnung beschränken. Ein Vergleich der vier Banden untereinander, um ihre gegenseitige Stellung im Bandensystem festzulegen, ist noch nicht durchgeführt worden. Auch in dieser Elementgruppe fehlt vorläufig noch eine genauere Kenntnis der Bandenspektra der übrigen Elemente. Besonders Schwefel zeichnet sich durch eine Reihe von kantenreichen Spektra aus.

Die Halogengruppe. Bei einem Rückblick auf die soeben behandelten Bandenspektra fällt es sofort auf, daß fast stets nur die Spektra der ersten Elemente einer jeden Gruppe genauer untersucht worden sind. In der siebenten Gruppe ist es nun das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Jod, dessen Spektra besser bekannt geworden sind, doch mag der Mangel an Untersuchungen bei den anderen Halogenen lediglich auf ihre große chemische Affinität zurückzuführen sein, denn nach Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten läßt auch eine neue Aufnahme des Fluorspektrums von H. G. Gale und G. S. Monk, (30), die Analyse seines Bandenspektrums durchaus erfolgreich erscheinen und die genaueren Messungen bleiben hier abzuwarten. Beim Jod liegen eine ganze Reihe von Arbeiten vor, doch befassen sie sich in der Hauptsache nur mit den Anregungsbedingungen der einzelnen Spektra, die dieses Element sicher besitzt und die auch alle in Fluoreszenz erscheinen können. Am genauesten ist hier das im Gelb-Roten gelegene Absorptionsspektrum auf Serienstruktur hin untersucht worden. Zunächst hat R. W. Wood, (114)[1], mehrere Resonanzspektra des Jods aufgenommen, die erscheinen, wenn die Fluoreszenz durch monochromatisches Licht der grünen und der beiden gelben Quecksilberlinien angeregt wird. Wie schon bei den Alkalimetallen erwähnt wurde, muß auf diese Weise ein erheblich vereinfachtes Spektrum entstehen, welches nur höchstens 2 oder 3 Linien aus jeder Bande einer Längsserie enthalten kann. Die Deutung stößt aber bei der intensiven grünen Quecksilberlinie (nur diese lieferte hinreichend starke Resonanzspektra) auf einige Schwierigkeiten, da diese Linie 7 bis 8 feine Absorptionslinien des Joddampfes zu überlagern vermag. Dadurch entstehen bereits schon mehrere Linienserien, die sich nach Untersuchungen von R. Mecke, (69), zwar in ein einheitliches Gesetz zusammenfassen lassen, die aber noch nicht restlos gedeutet werden können. Im wesentlichen sind die Linienfolgen durch die Formel

$$\nu = 18\,307{,}5 - n'(213{,}67 - 0{,}592\,n' - 0{,}0021\,n'^2)$$

darstellbar und dieselbe Formel erhält man auch aus dem Absorptionsspektrum, wenn man von der Kante ausgeht, in der die grüne Quecksilberlinie liegt. Das Kantenschema, in das sich dann aber die 130 von R. Mecke, (71), gemessenen Kanten einordnen lassen, gehorcht dem Deslandresschen Kantengesetz nur unter Hinzunahme von höheren Potenzen:

$$\nu = 16\,462{,}7 + n(126{,}5 - 0{,}852\,n - 0{,}0033\,n^2) - \\ - n'(218{,}43 - 0{,}571\,n' - 0{,}0021'^2).$$

Durch die Übereinstimmung mit dem Resonanzspektrum ist es zwar vollkommen gesichert, der Anfangspunkt der „n"-Zählung liegt aber noch nicht ganz fest. Um zu zeigen, daß im Gegensatz zum Spektrum mit markanten „Bandengruppen" (Cyan) hier jedesmal nur Bruchteile von Querserien mit mittleren Quantenwerten erscheinen, sind in Fig. 5 die gemessenen Kanten

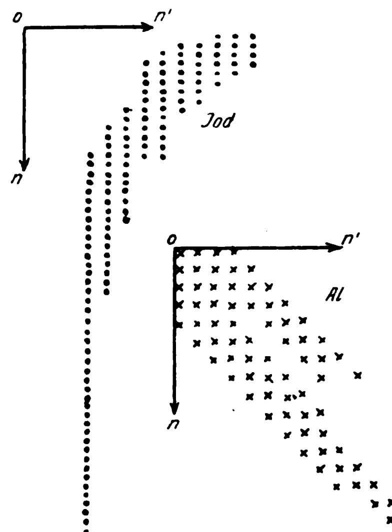


Fig. 5.

im Kantenschema des Jods (130 Kanten) und des Aluminiums (71 Kanten) nur durch Punkte angedeutet worden. Wir finden aber diese Intensitätsverteilung bei den Kantenserien einer ganzen Reihe von Bandenspektra (ich nenne die Alkalien, die Erdalkalien, P, Pb, S, O u. a.). In der Regel erschwert sie die Einordnung der Kanten in das richtige Schema sehr. Man nennt dann derartige Vielkantenspektra auch häufig „Pseudokantenspektra", dem Umstand nämlich Rechnung tragend, daß die Kanten bei größerer Dispersion leicht in dem Gewirr der Bandenlinien untertauchen. Daß aber nicht immer

1) Ausführliche Literaturangaben s. dort und bei 71, 96.

dieser Ausdruck glücklich gewählt ist, zeigt ein Beispiel aus dem Jodspektrum (Fig. 6 u. 7 der Tafel). Über den Aufbau dieser Jodbanden kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden, wohl zeigen sich in jeder Bande Serien, die teilweise auch ausgemessen werden (R. Mecke, (71)), doch reicht die Auflösung in keinem Falle hin, um die Struktur der Banden zu enthüllen. Von den ultravioletten Banden des Jods untersucht O. Oldenberg, (89), das im Schumanngebiet gelegene Fluoreszenzspektrum näher und findet dort, wie ja zu erwarten war, eine Abstandsfolge der Banden, die ganz dem Resonanzspektrum im Roten entspricht, also ein Spektrum mit anderem Anfangszustand, aber mit den verschiedenen Endzuständen desselben absorbierenden Moleküls. Dispersion und Auflösungsvermögen (Quarzspektrograph) reichen leider nicht aus, um genauere Schlüsse ziehen zu können. An Arbeiten, die ferner noch die Anregung der verschiedenen ultravioletten Banden untersuchen, erwähne ich die von W. Steubing, (103, 104), W. Gerlach u. F. Gromann, (34, 35), O. Oldenberg, (89, 90), und K. Vogt u. J. Königsberger, (109), und muß wegen der anderen Arbeiten auf die dort zitierte Literatur verweisen. Für eine Zuweisung dieser Spektren (insbesondere interessiert hier ein Band bei 3460) zu bestimmten Trägern, die Oldenberg, (90), versucht, fehlen wie bei allen derartigen Betrachtungen noch die sicheren Beweise.

Da über Bandenspektra der achten Gruppe keine Arbeiten vorliegen, so kann ich mit dem Jod die Besprechung der einzelnen experimentellen Arbeiten beschließen und möchte am Schlusse nur noch den Gesamtüberblick über die erzielten Resultate in eine kleine Tabelle zusammendrängen, die folgendes enthält: Die erste Spalte gibt die Elemente an, die aller Wahrscheinlichkeit nach am Zustandekommen des betreffenden Bandenspektrums beteiligt sind; es folgen dann in den nächsten fünf Spalten die Serienkonstanten des Kantenschemas, soweit dieses sich in eine Deslandressche Formel darstellen läßt. *K* bedeutet hier, daß die Formel für die Kanten gilt, *N* jedoch für die Nullstellen. Die folgenden Spalten bringen die Abschattierungen der Banden (nach Rot oder nach Violett), den Typus der Struktur und die Anzahl der näher untersuchten Banden. Eingeklammerte Zahlen sollen andeuten, daß hier die vorliegenden Messungen noch nicht genügen, um die Struktur eindeutig festzulegen. Wegen der weiteren Serienkonstanten (Trägheitsmomente der verschiedenen Anfangs- und Endzustände) muß wegen Raummangels auf die Arbeiten verwiesen werden, welche in der letzten Spalte zitiert sind.

	Träger	ν_0	$+an$	$-bn^2$	$-a'n'$	$+b'n'^2$	Absch.	Typus	Anzahl d. unters. Band.	Bemerkungen[1])
1	*Al*	20646,0 (*K*)	866,1	4,0	971,0	7,2	R	—	—	80
2	*BO*	23650 (*K*)	1250,3	11,5	1871,9	11,5	R	—	—	53, 82a
3	„	42885 (*K*)	1208,9	10,2			R	—	—	53, 82a
4	*Be*	21231,6 (*K*)	1354	8,9	1465	12,7	R	—	—	36
5	*C*	19360 (*K*)	1772	22,0	1628	13,7	V	III	(4)	42
6	*C*+	45649 (*K*)	1698,2	25,1	2195,5	15,0	R	—	—	55
7	*CN*	25799,77 (*N*)	2143,88	20,25	2055,64	13,75	V	I	10	63
8	„	14430 (*K*)	1728,5	13,5	2056	13,3	R	—	—	43
9	*CO*	24235,4 (*N*)	(2080,8)		1487,05	14,85	V	?	4	47, 50
10	„	22154,6 (*N*)								
11	*CH*	23163,3 (*N*)	—	—	—	—	V	II	1	47—49, 62, 70
12	„	25715 (*N*)	—	—	—	—	R	II	1	
13	*CdH*	22277,6 (*N*)	(1001)		—	—	V	I	2	47, 49, 51, 60, 63
14	*CuH*	23311,15 (*N*)	1658,81	44,71	1903,48	37,18	R	I	7	28, 7
15	*He*	21506,3 (*K*)	—	—	(Rydberg-Formel)		R	I	10	27, 16, 86, 61
16	„	19475,2 (*K*)	—	—			R	I		
17	*HgH*	24932,8 (*N*)	2036,1	98,3	(1203)		V	I	4	47—49, 60, 63
18	*J*	16462,7 (*K*)	126,5	0,852	218,43	0,571	R	?	(5)	69, 71, 113
19	*MgH*	19333,9 (*N*)	—	—	—	—	V	II	(2)	42
20	*N* (2.)	29663 (*K*)	$f(n)$		1718,4	14,5	V	III	9	66, 70, 73, 52
21	*N* (4.)	44214 (*K*)	—	—	1718,4	14,5	V	—	—	43
22	*N*+	25546,6 (*K*)	2397,7	26,2	2187,1	16,1	V	I	7	24
23	*O*	33518,42 (*N*)	—	—	1316,31	11,49	R	I	7	100
24	„	13117,6 (*N*)	1418,86	14,05	—	—	R	I	4	42
25	„	50046 (*K*)	696	15	(1555)		R	—	—	9, 22
26	„	36466 (*K*)	884,0	13,7	1827,1	16,6	R	—	—	56
27	*OH*	32422,7 (*N*)	—	—	—	—	R	II	4	42, 109
28	*SiN*	24786 (*N*)	268,6	4,55	1338,5	12,1	V?	?	?	83
29	*SiO*	42643 (*K*)	844,5	5,8	1236,0	6,04	R	—	—	54
30	*ZnH*	23263,6 (*N*)	(330)		—	—	V	I	2	47—49, 60, 63

1) Siehe Literaturverzeichnis.

Literaturverzeichnis.

1) H. S. Allen, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 69, 1924; Ber. **6**, 60. H_2.
2) A. Bachem, Zeitschr. f. Phys. **3**, 372, 1920; Ber. **2**, 350. Zeemaneffekt von CN 3883.
3) S. Barrat, Proc. Roy. Soc. London (A) **98**, 40, 1920; Ber. **2**, 469. Ursprung der Cyanbanden.
4) —, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 221, 1924. *Na*, *K*.
5) Phil. Mag. (6) **46**, 627, 1923; Ber. **5**, 400. H_2.
6) K. Basu, Phil. Mag. (6) **46**, 417, 1923; Ber. **5**, 400. H_2.
7) E. Bengtsson, Zeitschr. f. Phys. **20**, 229, 1923; Ber. **5**, 464. *Cu*.
8) R. T. Birge, Astrophys. Journ. **55**, 273, 1922; Ber. **3**, 925. Intensitätsverlauf bei CN_4N_2.
8a) —, Phys. Rev. (2) **23**, 294, 1924; Ber. **5**, 931.
9) L. u. E. Bloch, C. R. **170**, 1380, 1920; Ber. **2**, 241; C. R. **173**, 225, 1921; Ber. **3**, 633. Ursprung der N_2-Banden.
10) C. R. **158**, 1161, 1914; Fortschr. **60**, 2, 392. O_2.
11) N. Bohr, Medd. Nobelinstitut **5**, 1919; Ber. **1**, 143. H_2.
12) A. del Campo u. J. Estatella, Annales soc. española; Fis. Quim. **20**, 586, 1922; Ber. **5**, 464. SiO_2.
13) L. Citron, Ann. d. Phys. **73**, 470, 1924; Ber. **5**, 932. H_2.
14) W. F. Colby, Astrophys. Journ. **58**, 303, 1923; Ber. **5**, 709. *HCl*.
15) F. Croze, Ann. de Phys. **1**, 35, 1919. H_2.
16) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 38, 1922; Ber. **4**, 49; **103**, 315, 1923; Ber. **4**, 1246. *He*.
17) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 436, 1921; Ber. **3**, 486. Fluoride der Erdalkalien.
18) —, Astrophys. Journ. **55**, 273, 1922; Ber. **3**, 1183. BeF_2.
19) —, ebenda **57**, 114, 1923; Ber. **4**, 890. N_2 (Elektr. Feld).
20) Deslandres u. D'Azambuju, C. R. **158**, 153, 1851, 1924.
21) G. H. Dieke, Konink. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam **33**, 390, 1924. H_2.
22) F. Dudaux et P. Jeantet, C. R. **173**, 581, 1921; Ber. **3**, 142. O_2.
23) E. Freundlich u. E. Hochheim, Zeitschr. f. Phys. **26**, 102, 1924; Ber. **5**, 1512. Ursprung d. CN Banden.
24) M. Faßbender, Zeitschr. f. Phys. **30**, 73, 1924; Ber. **6**. $N+$.
25) R. Fortrat, Ann. de Phys. (9) **19**, 81, 1923; Ber. **4**, 1203. C: 3872, Zeemaneffekt.
26) —, Journ. d. Phys. et le Radium (6) **4**, 20, 1923 u. **5**, 20, 1924; Ber. **5**, 1512. H_2O: 3064, Zeemaneffekt.
27) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 208, 1915. *He*.
28) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **20**, 170, 1923; Ber. **5**, 636. *Cu*.
29) G. S. Fulcher, Phys. Rev. (2) **21**, 375, 1923; Ber. **4**, 1048. H_2.
30) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1924; Ber. **5**, 1159. *F*.
31) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **9**, 81, 1922; Ber. **3**, 1135. H_2.
32) E. Gehrke u. E. Lau, Ann. d. Phys. (4) **65**, 605, 1921; Ber. **3**, 1326. Gekreuzte Lummerplatten.
33) —, Berl. Ber. Nr. 24, 242, 1923; Ber. **5**, 781; Nr. 32 34, 453, 1922; Ber. **4**, 1049. H_2.
34) W. Gerlach u. F. Gromann, Zeitschr. f. Phys. **18**, 239, 1923; Ber. **5**, 122. *J*.
35) W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **24**, 467, 1923; Ber. **5**, 1160. *J*.
36) C. H. Glaser, Ann. d. Phys. (4) **68**, 73, 1922; Ber. **4**, 50. *Be*.
37) L. Grebe u. H. Konen, Physik. Zeitschr. **22**, 546, 1921; Ber. **4**, 148. Isotopie d. *Pb*.
38) A. Hagenbach u. W. Mörikofer, C. R. Soc. suisse de phys. Bâle 1921; Ber. **2**, 1165. *Al*.
39) V. Henri, Journ. d. phys. et le Radium (6) **3**, 181, 1922; Ber. **4**, 1613. C_6H_6.
40) —, C. R. **174**, 809, 1922; Ber. **3**, 1086. C_6H_6.
41) V. Henri u. H. Lászlò, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 662, 1924; Ber. **6**, 140. $C_{10}H_8$.
42) P. Heurlinger, Diss. Lund 1918. CN, *Mg*, H_2, H_2O, $C+H$, O_2, *C*.
43) —, Zeitschr. f. Phys. **1**, 82, 1920; Ber. **1**, 1101. Theorie.
44) —, u. E. Hulthén, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **18**, 241, 1919; Ber. **1**, 353. $C+H$.
45) G. Holst u. E. Oosterhuis, Proc. Amsterdam **23**, 727, 1921; Ber. **2**, 580. CN.
46) J. Huddleston, Phys. Rev. (2) **18**, 327, 1921; Ber. **3**, 1183. N_2.
47) E. Hulthén, Diss. Lund 1923. Die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren.
48) —, C. R. **173**, 524, 1921; Ber. **3**, 425. $C+H$, *Zn*, *Hg*.
49) —, Zeitschr. f. Phys. **11**, 284, 1922; Ber. **4**, 194. $C+H$, *Hg*, *Zn*, *Cd*.
50) —, Ann. d. Phys. (4) **71**, 41, 1923; Ber. **4**, 1200. *CO*.
51) —, u. E. Bengtsson, C. R. **175**, 422, 1922; Ber. **4**, 50. *Cd*.
52) —, u. G. Johansson, Zeitschr. f. Phys. **26**, 308, 1924; Ber. **6**, 61. N_2.
53) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 120, 1915; Fortschr. **71**,2, 319. *BN*.
54) —, ebenda **106**, 174, 1924. SiO_2.
55) — Phil. Mag. (6) **47**, 586, 1924. $C+$.
56) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 734, 1924. O_2.
57) H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. (4) **71**, 289, 1923; Ber. **4**, 1203. N_2.
58) H. A. Kramers u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **13**, 351, 1923; Ber. **4**, 766. Molekülmodell.
59) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **13**, 343, 1923; Ber. **4**, 766. Molekülmodell.
60) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **13**, 82, 1923; Ber. **4**, 426. *Hg*, *Zn*, *Cd*.
61) —, ebenda **16**, 353, 1923; Ber. **4**, 1395. *He*.
62) —, ebenda **23**, 298, 1924; Ber. **5**, 1088. $C+H$.
63) —, Ann. d. Phys. (4) **71**, 72, 1923; Ber. **4**, 1201. Theorie d. Feinstruktur.
63a) —, Zeitschr. f. Phys. **26**, 40, 1924; Ber. **5**, 1514.
64) H. B. Lemon, Nature **113**, 764, 1924; Ber. **5**, 1513. Spektrum d. Nebel.
65) P. Lindau, Zeitschr. f. Phys. **25**, 247, 1924; Ber. **5**, 1511. Ausmessungsmethode.
66) —, ebenda **26**, 343, 1924; Ber. **6**, 61. N_2.
67) J. C. Mc Lennan u. D. S. Ainsle, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 304, 1923; Ber. **5**, 50. *K*, *Rb*, *Cs*.
68) J. Marschall, Proc. Edinburgh Soc. **42**, 247, 1922; Ber. **4**, 1100. H_2.
69) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **7**, 73, 1921; Ber. **5**, 1162. *J*.
70) —, ebenda **28**, 261, 1924; Ber. **6**. Systematik d. Bandenspektren.
71) —, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923; Ber. **4**, 1202. *J*.
72) —, Physik. Zeitschr. **25**, 597, 1924; Ber. **6**, 138. Intensitätsanomalien.
73) R. Mecke u. P. Lindau, Physik. Zeitschr. **25**, 277, 1924; Ber. **5**, 1363. N (2. pos.).
74) R. Mecke u. R. Frerichs, Naturw. **12**, 812, 1924; Ber. **6**, 138. Isotopie d. *Cu*.
75) A. C. Menzies, Nature **110**, 876, 1922; Ber. **4**, 952. H_2.
76) P. R. Merton, Nature **104**, 406, 1919; Ber. **1**, 1919. H_2.
77) —, Proc. Roy. Soc. London (A) **96**, 382, 1920; Ber. **2**, 838. H_2.
78) — u. R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 383, 1923; Ber. **5**, 50. *C*.
79) — u. S. Barrat, Phil. Trans. A. **222**, 369, 1922. H_2.
80) W. Mörikofer, Diss. Basel 1924. *Al*.
81) R. Mulliken, Nature **113**, 423, 1924; Ber. **5**, 1160. Isotopie *BN*, *SiN*.
82) —, ebenda **113**, 489, 1924; Ber **5**, 1161. Isotopie *Cu*.
82a) —, ebenda **114**, 349, 1924. *BO*.
83) —, Phys. Rev. (2) **23**, 554, 1924; Ber. **5**, 1363. *SiN*.

84) A. L. Narayan u. D. Gunnaiya, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 51, 1924. *Li*.
85) F. H. Newman, Phil. Mag. (6) **48**, 159, 1924. *NaK*.
86) J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 432, 1915; Fortschr. **71**,2, 307. *He*.
87) —, Nature **105**, 166, 1920; Ber. **1**, 1282. H_2.
88) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. **70**, 124, 1923; Ber. **4**, 645. H_2.
89) O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. **18**, 1, 1923; Ber. **4**, 1627. *J*.
90) —, ebenda **25**, 136, 1924; Ber. **5**, 1364. *J*.
91) W. Pauli jr, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922; Ber. **4**, 642. H_2.
92) H. Plaskett, Nature **112**, 392, 1923; Ber. **5**, 399. Nebellinien.
93) C. Porlezza, Lincei Rend. (5) **31** [2] 513, 1922; Ber. **4**, 767. *Si*.
94) —, Gazz. chim. ital. **53**, 215, 1923; Ber. **5**, 464. *Si*.
95) —, Lincei Rend. (5) **33** [1], 283, 1924. Ber. **5**, 1457. SiF_4.
96) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **7**, 206, 1921; Ber. **3**, 103. *J*.
97) — u. A L. Reimann, Zeitschr. f. Phys. **29**, 115, 1924; Ber. **6**, 144. C_6H_6.
98) O. W. Richardson u. T. Tanaka, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 640, 1924; 663, 1924. H_2.
99) W. B. Rimmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 696, 1923; Ber. **4**, 1620. NH_4.
100) C. Runge, Physica **1**, 254, 1921; Ber. **3**, 105. O_2.
101) A. Rubinowicz, Physik. Zeitschr. **18**, 187, 1917. H_2.
102) H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 400, 1924. *Na, K*.
103) W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **64**, 673, 1921; Ber. **2**, 1109. J_2.
104) —, Physik. Zeitschr. **22**, 507, 1921; Ber. **2**, 1361. J_2.
105) —, Zeitschr. f. Phys. **1**, 426, 1920; Ber. **1**, 1254. J_2.
106) — u. M. Toussaint, Zeitschr. f. Phys. **21**, 128, 1924; Ber. **5**, 635 N_2.
107) P. Tartakowsky, Zeitschr. f. Phys. **24**, 98, 1924; Ber. **5**, 1512. Theorie.
108) M. Toussaint, Zeitschr. f. Phys. **19**, 271, 1923; Ber. **5**, 564. N_2.
109) K. Vogt u. J. Koenigsberger, Zeitschr. f. Phys. **13**, 292, 1923; Ber. **4**, 835. J_2.
110) W. W. Watson, Astrophys. Journ. **60**, 145, 1924. H_2O.
111) W. Wien, Ann. d Phys. (4) **69**, 325, 1922; Ber. **4**, 311. N_2.
112) M. Wolfke, Mitt. Phys. Ges. Zürich **19**, 94, 1919; Ber. **1**, 1298. H_2.
113) —, Physik. Zeitschr. **17**, 70, 1916.
114) R. W. Wood u. M. Kimura, Phil. Mag. **35**, 252 u. 326, 1918. J_2.
115) —, Physik. Zeitschr. **9**, 450, 1904. *Na*.
116) P. Zeit, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **21**, 1, 1921; Ber. **2**, 1363. N_2.

Bonn, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 17. Dezember 1924.)

Nachtrag zu „Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind".

Von Walter Dällenbach, Eduard Gerecke und Eugen Stoll.

Kurz nach Erscheinen unserer Mitteilung (Phys. Zeitschr. **26**, 10, 1925) sind wir aufmerksam geworden auf eine Veröffentlichung von Kossel, „Über die Erscheinungen an der Kathode selbständiger Gasentladungen" (Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **18**, 326, 1921). In dieser Arbeit ist bereits ausführlich auseinandergesetzt, in welcher Weise der Kathodensprung vorgetäuscht sein kann. Unsere Beobachtung über zerstäubte Teilchen, die nach der Kathode zurückfliegen, bilden ein weiteres Argument für die von Kossel vertretene Ansicht, mit der wir einig gehen.

BESPRECHUNGEN.

J. Plassmann, Die Milchstraße. Mit einem Anhang über die Nebelstraße v. J. G. Hagen. Gr. 8°. 96 S. m. 3 Abb. u. 2 Tafeln. Hamburg, Henri Grand. 1924. M. 5.—.

Einer der besten Kenner der Milchstraße gibt in dem vorliegenden Band IV der Sammlung „Probleme der kosmischen Physik" eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnisse des Milchstraßenphänomens und seiner Deutung, wobei der Hauptteil des Buches sich mit der Lage sowie der visuellen und photographischen Helligkeit des eigentlichen Milchstraßenbandes beschäftigt. Daneben sind die Untersuchungen über die räumliche Verteilung der Sterne im Milchstraßensystem sowie die kosmologische Stellung der Sternhaufen und Nebelflecke behandelt.

Im Anhang hat J. G. Hagen, der Direktor der Vatikanischen Sternwarte, eine Übersicht über die Beobachtung der dunklen Nebel außerhalb der Milchstraße (die Nebelstraße) und die Versuche der Erklärung dieser Erscheinung beigetragen.

A. Kopff.

A. Koerts, Atmosphärische Störungen in der drahtlosen Nachrichtenübermittlung. 150 S., 24 Abb. Berlin, M. Krayn. 1924. M. 10.—, geb. M. 12.—.

Das Buch, welches den 1. Band einer Sammlung „Die Hochfrequenztechnik in Einzeldarstellungen" bildet, enthält eine rein theoretische Untersuchung des Problems der Störungsbefreiung von Empfangsanlagen für drahtlose Telegraphie. Die Wahl des Titels ist insofern nicht ganz glücklich getroffen, als die atmosphärischen Störungen selbst hinsichtlich ihrer Form und namentlich hinsichtlich ihrer Ursachen keine eingehendere Behandlung erfahren. Die theoretischen Entwicklungen sind so ausführlich gehalten, daß das Werk geradezu als Lehr- und Übungsbuch für die Berechnung von Schwingungsaufgaben dienen kann. So werden z. B. im 1. Kapitel unter anderem die Grundzüge der komplexen Integration mitgeteilt. Die im einzelnen behandelten Fragen sind so gewählt, daß das Buch trotz seiner rein theoretischen Behandlungsweise dem praktisch tätigen Hochfrequenzphysiker und Radioingenieur in den Ergebnissen seiner Rechnungen wert-

volle Angaben bietet, die geeignet sind, vor erfolglosen Versuchen mit Schaltungen zur Störungsbefreiung abzuhalten. Besonders eingehend sind die Fragen behandelt, inwieweit eine Störungsbefreiung durch gekoppelte Systeme und durch Antennen mit Richtwirkung möglich ist. Das Interesse, das heute auf Grund des Rundfunks auch mit Hochfrequenzfragen weniger vertraute Kreise derartigen Empfangsschaltungen entgegenbringen, hat es mit sich gebracht, daß über diese Dinge manche unklare und unrichtige Ansichten sich verbreitet haben; hier ermöglicht das Buch in vielen Fällen die klare Entscheidung. Für den Praktiker wären als Ergänzung zu den rein theoretischen Ausführungen zahlenmäßige Angaben darüber erwünscht, inwieweit die theoretischen Forderungen zurzeit praktisch durchführbar bzw. bereits verwirklicht sind.

Mauz.

Horst v. Sanden, Praktische Analysis. Mit 32 Abbildungen. Zweite verbesserte Auflage. Band 1 des Handbuches der angewandten Mathematik. Herausgegeben von H. E. Timerding, Braunschweig. Verlag B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1923. XVI u. 195 Seiten.

Die Neuauflage der Praktischen Analysis ist gegenüber der alten um gut 20 Seiten inhaltsreicher, wenngleich der Verleger durch äußerst sparsame Platzausnutzung erreicht hat, daß die Zahl der Seiten nur um 10 größer geworden ist. Neben zahlreichen Änderungen und Zusätzen wurden neu aufgenommen Integrationsmethoden, die mit den Funktionswerten direkt operieren, ferner eine graphische und numerische Methode zur Behandlung ganzer rationaler Funktionen im komplexen Gebiet und eine zweite numerische Methode zur Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen und zahlreiche Übungsaufgaben. Zu begrüßen ist weiter eine Tabelle für oft gebrauchte Näherungsformeln mit Angabe der Gültigkeitsgrenzen bei vorgegebener Genauigkeit. Der Verfasser hat auf 195 Seiten erstaunlich viel Stoff untergebracht, ohne die Klarheit der Darstellung zu trüben. Die Methoden der Nomographie sind gegenüber der alten Auflage ausführlicher, aber immer noch knapp besprochen, wohl mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum, ein Grund, der auch die eingehende Erläuterung der modernsten Rechenmaschinen und das Eingehen auf die partiellen Differentialgleichungen verbot. Der Rechenschieber wird sehr ausführlich besprochen und es werden viele praktische Winke gegeben, die das Handhaben des Rechenschiebers wesentlich erleichtern. Einige sehr schöne Aufgaben dienen zur Einübung der Methoden. Für die Berechnung algebraischer und transzendenter Funktionen sowie die Bestimmung ihrer Wurzeln werden viele graphische und numerische Methoden erläutert, die zum großen Teil einem Primaner einer höheren Schule durchaus verständlich sein dürften und die manchem Lehrer willkommenen Stoff zur Belebung des Unterrichts bei Besprechung dieser Dinge geben werden. Es wäre vielleicht erwünscht, die diesbezüglichen Kapitel III und IX aufeinander folgen zu lassen, bzw. beide zu einem Kapitel zu vereinigen. Statt der Antrageregel der Koeffizientenstrecken (Lillsches Verfahren) auf S. 56 unten und 57 oben würde ich folgende empfehlen: Zwei aufeinander folgende Koeffizientenstrecken mit gleichen Vorzeichen sind im Uhrzeigersinn aneinanderzufügen, mit ungleichen Vorzeichen im Anti-Uhrzeigersinn. Die Umkehrung ist auch richtig. Man braucht sich also nicht zu merken, daß gerade gleichbenannte aufeinander folgende Koeffizienten im Uhrzeigersinn liegen. Sind die Koeffizienten zum Teil gleich Null, so denke man sie sich einen Augenblick von Null verschieden, pos. oder neg., das ist gleichgültig, dann erkennt man leicht, wie die nächste von Null verschiedene Koeffizientenstrecke liegen muß. Die Vorzeichenregel für x auf Seite 56 oben mag manchem Leser unsympathisch sein wegen der Begriffe oben und unten, die auch bei den abgeleiteten Streckenzügen nicht ohne weiteres eindeutig definiert sind. Ich würde folgende Regel vorschlagen: Liegt bei pos. a_n der Schnittpunkt B_1 auf der Verlängerung der Strecke $\overrightarrow{A_3A_2}$, dann hat x das gleiche Vorzeichen wie a_{n-1}, liegt B_1 auf der Strecke A_3A_2 selber, dann hat x das entgegengesetzte Vorzeichen wie a_{n-1}. Man hat also darauf zu achten, ob a_{n-1} durch das Produkt $a_n \cdot x$ verlängert oder verkürzt wird. Es wäre interessant gewesen, darauf hinzuweisen, daß das Verfahren unter III$_{32}$ ein Spezialfall des Rungeschen Verfahrens ist. (Diesen Nachweis hörte ich in einem Kolleg von C. Runge über graphische Methoden.) Betrachten wir eine ganze rationale Funktion mit reellen Koeffizienten

$$g(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots a_n z_n.$$

und setzen wir $z = w \cdot i$, so folgt

$$g_1(w) = a_0 + a_1 i \cdot w - a_2 w^2 - a_3 i w^3 + \cdots\cdots + a_n i^n w^n.$$

$g_1(w)$ führt auf Streckenzüge wie auf Seite 55 und 57 und mit Bestimmung der Wurzeln von $g_1(w)$ sind auch diejenigen von $g(z)$ gegeben. Den rein imaginären Wurzeln von $g_1(w)$ entsprechen reelle Wurzeln von $g(z)$. Die Erweiterung des Verfahrens auf Seite 57 zur Bestimmung der komplexen Wurzeln ist dann auf Grund des Rungeschen Verfahrens evident.

Zu dem Rungeschen Verfahren vermißt man Beispiele. In den Kapiteln IV bis VI werden Interpolationsformeln besprochen sowie deren Anwendung für die numerische Differentiation und Integration. Außerdem wird die Gaußsche Integrationsmethode erläutert. Der Verfasser gibt sich stets Rechenschaft über die Genauigkeit der abgeleiteten Formeln. Jeder, der in der Praxis mit Integrationen zu tun hat, wird hier alles Wesentliche finden, was er braucht.

Man kann alle Interpolationsformeln, die der Verfasser angibt, zu einer allgemein gültigen Interpolationsformel zusammenfassen und diese direkt beweisen. Diese allgemeine Interpolationsformel umfaßt die Newtonsche, die Gaußsche, die Besselsche, die Stirlingsche und auch die auf Seite 71 angegebene Regel und gestattet eine kürzere Fassung des diesbezüglichen Stoffes.

In den folgenden Kapiteln wird die graphische Integration, die Approximation nach Kugelfunktionen und trig. Funktionen und die graphische Integration von gewöhnlichen Differentialgleichungen behandelt. Es wäre zu wünschen, daß die so sehr anschaulichen graphischen Integrationsmethoden in allen höheren Schulen Einlaß fänden.

Einige Druckfehler bzw. Unstimmigkeiten, die dem Anfänger das Studium des Buches unter Umständen erschweren könnten, seien noch erwähnt. Auf Seite 11, 5. Zeile von oben muß es heißen „für eine Reihe von Werten" statt Worten. Auf Seite 26, 8. Zeile von oben ist irrtümlich Stabskala statt Zungenskala geschrieben. Der erste Teil des Satzes „Die erste der Zahlen wird im Stellwerk eingestellt, während . . ." auf Seite 39, 13. Zeile von unten ist nach der vorgenommenen Änderung gegenüber der ersten Auflage sinnstörend. In der Tabelle für die Konstanten der Gaußschen Integrationsmethode auf Seite 97 sind

unter $n=4$ für u_1, u_2, u_3, u_4 irrtümlich die halben Werte angegeben. Die dort angegebenen Werte sind also mit 2 zu multiplizieren. Auf Seite 111, 4. Zeile von oben muß es heißen „die für die Tangenten ..." statt „der für die Tg." — Auf Seite 177, 8. Zeile soll es offenbar heißen: Es zeigt sich jedoch, daß häufig die Rechenarbeit schwer zu bewältigen ist.

Das ist natürlich alles nicht von Belang und so sei dies wirklich nützliche inhaltsreiche Buch bestens empfohlen. Groeneveld.

Sir J. J. Thomson, O. M., F. R. S., The Electron in Chemistry. Gr. 8°. 144 S. m. 41 Fig. London, Chapman and Hall, Ltd. 1923. Sh. 10.6.

Dieses Buch eines Forschers, der seit Jahren bewußt an dem Angriff solcher physikalischer Probleme, die enge Beziehung zu Fragen des Atombaus haben, durch Versuch und theoretische Betrachtung teilgenommen hat, ist die Ausarbeitung von fünf 1923 am Franklin-Institut in Philadelphia gehaltenen Vorträgen. Die Vielseitigkeit seines Inhalts ist bezeichnend für die Art, die den Verf. auch schon in seinen älteren bekannten Schriften ähnlicher Natur charakterisiert. Er verfügt über eine außergewöhnlich ausgedehnte Kenntnis von Tatsachen sowohl physikalischer als chemischer Herkunft und eine bewundernswerte Fähigkeit dem Material interessante Züge zu entlocken, in ihm Parallelismen aufzuspüren und so durch eine ordnende und zuerst mehr qualitativ betonende Tätigkeit der nötigen strengeren Behandlung vorzuarbeiten. Dagegen wird vermieden die tieferliegenden Fragen zu berühren, die sich an die Erarbeitung einer vom allgemeineren Standpunkt befriedigenden Theorie des Atom- und Molekülbaus knüpfen und noch so weit von einer Lösung entfernt sind. Wenn ein Vergleich gestattet ist, so gleicht das Vorgehen Thomsons dem eines Mannes, der über die Gipfel eines unerforschten Gebirges ein verbindendes Netz sich zu werfen bemüht, aber nicht den Abstieg zu den Tiefen vornimmt, durch den sich allein die fundamentalen Zusammenhänge in ihrer tieferen Notwendigkeit erschließen lassen. Diese Art der Darstellung ist durch die Rücksicht auf das chemische Publikum, vor dem die Vorträge gehalten wurden, zweifellos noch begünstigt worden. Andererseits hat eben diese Rücksicht den Verf. veranlaßt wohl die meisten Probleme zu berühren, von denen sich der Chemiker eine atomistisch-physikalische Klärung erhofft.

Das erste Kapitel befaßt sich mit der Anordnung der Elektronen in den Atomen. Thomson stellt für die Kräfte zwischen einem positiven Kern und einem Elektron eine Formel auf, die der Überlagerung der Coulombschen Kraft und einer bei kleinen Entfernungen in Betracht kommenden Abstoßungskraft entspricht. Es wird so ein statisches Atommodell möglich und Thomson sucht zu zeigen, daß diese Gebilde Eigenschaften haben, die mit denen der chemischen Atome übereinstimmen. Hierzu gehören die Periodizität von Atomeigenschaften, z. B. der elektrochemischen Valenz; das Vorkommen von energetisch nur sehr wenig verschiedenen (allotropen) Formen von Atomen, die anormale Valenzbetätigung erkennen lassen; das Vorkommen bestimmter Ladungsträger in materiellen Strahlen; der Gang des Atomvolumens in der ersten Gruppe, des Ionisationspotentials und der Atomrefraktion, deren Beziehung zu der Atomgröße betont wird.

Kap. 2 bespricht die Möglichkeit der Vereinigung der Modelle zu Molekülen, zunächst von zwei gleichen Atomen. Diese Betrachtungen und überhaupt die über chemische Bindung im allgemeinen stellen sich in einer Form dar, die eng an die Entwicklungen von Lewis, Langmuir und ihrer Schule erinnern. Thomson prägt hier ein beherzigenswertes Wort: „Tatsächlich ist (theoretische) Chemie etwas mehr als Freihandzeichnen", doch ist er selbst der suggestiven Wirkung solcher Schemata, deren Wert wohl nur in der Anregung experimenteller Fragestellungen gesucht werden sollte, vielleicht öfter unterlegen als eine von einem scharf ökonomischen Standpunkt aus urteilende Kritik gutheißen kann.

Die folgenden Kapitel bringen Betrachtungen über typisch chemische Probleme, wovon an dieser Stelle nicht ausführlich die Rede sein soll. Man findet die meisten Schwierigkeiten der neueren theoretischen Chemie besprochen, soweit sie atomistisch von Bedeutung sind. Doch zeigt sich immer das Bestreben den Zusammenhang mit physikalischen Größen zu betonen und so finden die Probleme des Magnetismus und der Doppelschichten an Grenzflächen eingehende Besprechung. Kap. 5 handelt vom Bau der festen Körper.

Daß nicht nur die theoretischen Ansichten des Verf., sondern auch die Auswahl und Beurteilung experimenteller Ergebnisse stark subjektiven Einschlag tragen, soll zum Schluß ausdrücklich betont werden. Ein flüchtiger Blick in das Register bestätigt das leicht. Dem kritischen Leser wird diese Eigenart als Vorzug erscheinen können, doch wird für Leser naiverer Einstellung dies nicht immer der Fall sein, und außerdem wird hier wohl die erfreuliche Wirkung der Anregung nicht immer Schritt halten können mit einer durch den oft fast zu flüssigen Stil begünstigten Suggestion, daß die Vorstellungen des Verfassers eine weitergehende Lösung großer Problemkomplexe darstellen, als es der Verfasser selbst in seiner Einleitung in Anspruch nimmt.

Die Ausstattung des Buches muß als mustergültig bezeichnet werden. L. Ebert.

W. Skirl, Wechselstrom- und Leistungsmessungen. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage. gr. 8°. 248 S., 192 Abb. Berlin, J. Springer. 1923. Preis geb. M. 6.—.

Das vorliegende Buch ist, wie der Verfasser selbst im Vorwort betont, „aus der Praxis entstanden und für die Praxis bestimmt", d. h. es ist nicht als Lehrbuch für dieses Gebiet gedacht, sondern es stellt eine sehr klar und ohne theoretische Ausführlichkeit abgefaßte Anleitung zum Gebrauch der Wechselstrommeßinstrumente bei allen in der Praxis vorkommenden Meßmethoden dar. Allerdings beziehen sich alle Angaben ausschließlich auf die Instrumente der Firma Siemens und Halske, was zur Vereinheitlichung des Stoffes zwar beträchtlich beiträgt, bei der Verwendung in der Praxis aber bei dem Benutzer von Instrumenten anderer Herkunft ein ziemlich großes Abstraktionsvermögen voraussetzt, denn wenn auch die Instrumente anderer Firmen sich nicht prinzipiell, sondern nur konstruktiv von den geschilderten unterscheiden, so sind doch z. B. eine Reihe von Korrektionen durch die konstruktive Anordnung des Systems und der Schaltung bestimmt.

Das Buch kann dem Physiker, der sich bei Beherrschung der theoretischen Grundlagen mit der Meßtechnik der Wechselströme und Konstruktion der dazu gehörigen Instrumente, insbesondere der Verwendung der Meßtransformatoren, vertraut machen will, sehr empfohlen werden. Eine Anleitung, deren Angaben so schnell für den jeweils vorliegenden Fall verwend-

bar gemacht werden können, wird sich nicht leicht finden lassen.

Aus dem Inhalt: Meßgenauigkeit von Zeigerinstrumenten, Konstruktion von Prüffeld- und Laboratoriumsdynamometern, deren innere und äußere Schaltung, Konstantenbestimmung und Eigenverbrauch. Betriebsinstrumente: Elektrodynamometer, Hitzdrahtinstrumente, Drehfeldinstrumente, Dreheiseninstrumente, das Kreuzspulmeßwerk, Frequenzmesser und Drehfeldrichtungsanzeiger. Der Bau, Schaltung, Konstantenbestimmung, Meßfehler der Meß-, Strom- und Spannungstransformatoren. Im zweiten Teil: Allgemeines über die direkte, halbindirekte und indirekte Messung von Schein-, Wirk- und Blindleistung bei Einphasen- und Drehstrom, Leistungsmessungen bei sehr großen Phasenverschiebungen und bei Zweiphasenströmen, schließlich die Beschreibung von Wechselstromeichschaltungen.

In einem Anhang: Beschreibung des Baues und der Schaltungen der Präzisionsdrehspulinstrumente für Gleichstrom von 1 und 10 Ohm. A. Goetz.

G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. I. Band. 8⁰. 386 S. Mit 248 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1924.

Wenn der Gründer und Vorsitzende der Gesellschaft für technische Physik ein „Lehrbuch der technischen Physik" herausgibt, erregt dieses Buch schon deshalb ein besonderes Interesse, weil es eine Antwort auf die Frage gibt, welche die ersten Hefte der Zeitschrift für technische Physik beschäftigt hat: Was ist technische Physik? Das Buch bringt nicht eine neue Wissenschaft, sondern gibt einen Überblick über einzelne technische Wissenschaften physikalischer Richtung, die an technischen Hochschulen durch besondere Lehrstühle, wie z. B. „technische Mechanik", „technische Thermodynamik" vertreten sind. Die Kapitel, die diese Fächer behandeln, tragen Überschriften entsprechend dem physikalischen Inhalt wie in einem Lehrbuch der Physik und sind von Vertretern des betreffenden Faches bearbeitet (nach Art der sogenannten Gruppenvorlesungen an technischen Hochschulen).

Der vorliegende erste Band enthält folgende Kapitel:

I. Maße und Messen von G. Berndt.
II. Mechanik von L. Hopf und Th. v. Kármán.
   1. Grundbegriffe und Grundsätze der Mechanik.
   2. Dynamik starrer Systeme.
   3. Elastizität und Festigkeit.
   4. Hydromechanik.
   5. Gleichgewicht und Bewegung von Gasen.
III. Akustik von W. Hahnemann und H. Hecht.
IV. Thermodynamik.
   1. Wärmetheorie von Walther Meißner.
   2. Thermometrie von Walther Meißner.
   3. Kalorimetrie von Walther Meißner.
   4. Wärmeausdehnung von Walther Meißner.
   5. Wärmeleitung von Walther Meißner.
   6. Änderung des Aggregatzustandes: Gase und Dämpfe von Walther Meißner.
   7. Kraft- und Arbeitsmaschinen für flüssige und gasförmige Mittel von G. Flügel.
   8. Kältetechnik von Edmund Altenkirch.
   9. Explosionsvorgänge von R. Becker.

Nach einer kurzen, mit guten Figuren ausgestatteten, von Berndt verfaßten Darstellung der Meßmethoden der mechanischen Werkstätte geben Hopf und Kármán einen Überblick über das Gebiet der technischen Mechanik. Durch Beschränkung auf das Wesentliche und Fortlassen aller Zwischenrechnungen ist es den Verfassern gelungen, auf dem beschränkten Raum von 106 Seiten einen klaren Einblick in das umfangreiche Gebiet zu geben, Hahnemann und Hecht stellen auf 29 Seiten ihre rühmlichst bekannten elektro-akustischen Untersuchungen dar, die sich im wesentlichen auf die Unterwasserschallsignale beziehen. Andere elektro-akustische Apparate wie Telephon usw. sind hier nicht aufgeführt. Die Musikinstrumente sind nicht besprochen.

Die folgenden von Walther Meißner behandelten Kapitel führen auf einem Raum von 95 Seiten in die Thermodynamik ein und bringen ausführlich die thermometrischen und kalorimetrischen Meßmethoden mit vielen Tabellen. Die ausführliche Darstellung hat den Vorteil großer Klarheit. Andererseits ist aber zu bedenken, daß bei gleich ausführlicher Darstellung der übrigen Kapitel, z. B. der Mechanik, das Volumen des ganzen Werkes auf das Vielfache anwachsen würde. Das folgende von G. Flügel bearbeitete Kapitel über Kraft- und Arbeitsmaschinen macht uns auf 66 Seiten mit den thermodynamischen Vorgängen bei den verschiedenen Kraftmaschinen (das sind Dampfmaschinen, Explosionsmotoren, Dampfturbinen, Windräder usw.) und Arbeitsmaschinen (das sind Pumpen, Propeller, Ventilatoren usw.) bekannt. In dem folgenden Kapitel behandelt Edmund Altenkirch auf 43 Seiten die Kältetechnik. Im Vergleich zur Mechanik ist dieses Kapitel sehr ausführlich behandelt. Einen wesentlichen Raum beanspruchen umfangreiche Tabellen. Interessant sind die geistreichen neuen Verbesserungen der Ammoniak-Absorptionsmaschine des Verfassers. Das Buch schließt mit einem Kapitel über Explosionsvorgänge von R. Becker. Auf dem engen Raum von 10 Seiten zeigt der Verfasser, wie auch auf diesem Gebiete die exakte physikalische Denkmethode Fuß gefaßt hat.

Bei der Beurteilung des Buches muß man berücksichtigen, daß es keine leichte Arbeit ist, technische Einzelwissenschaften, die sich unabhängig voneinander entwickelt haben, gleichmäßig unter dem einheitlichen Gesichtspunkt: „Technische Physik" zusammenzufassen. Die Darstellung kann, wenn der Umfang des Buches nicht zu groß werden soll, naturgemäß nur eine gekürzte sein. Ein Literaturverzeichnis von Spezialwerken gibt bei einzelnen, leider nicht bei allen Kapiteln die Möglichkeit, sich über spezielle Fragen genauer zu orientieren. Die Behandlung des Stoffes ist überall streng wissenschaftlich, die Ausstattung mit Figuren gut.

Gaede.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Für Mathematik: Dr. A. Walther an der Universität Göttingen, Dr. I. Wellstein an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Dr. F. Krauss an der Technischen Hochschule Aachen.

In den Ruhestand: Die ord. Professoren an der Universität Kiel Geh. Reg.-Rat Dr. Conrad Dieterici (Physik), Geh. Reg.-Rat Dr. Paul Harzer (Astronomie) und Dr. Hermann Kobold (Astronomie).

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie und chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Wirklicher Geheimer Rat Dr. Carl Engler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 5. 1. März 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 7 am 10. März 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zündspannung und Stabilität der intermittierenden Glimmentladung.

(Leipziger Dissertation.)

Von H. Geffcken.

Einleitung.

Die intermittierende Glimmentladung ist nach ihrer Entdeckung durch Gasssiot (1) verschiedentlich untersucht worden. Zu erwähnen ist vor allem Hittorf (2), welcher erkannte, daß es sich um eine allmähliche Aufladung der Zuleitungs- und Röhrenkapazität und darauf folgende rasche Entladung dieser Kapazität durch die Glimmstrecke handelt. Er erweiterte daher die Anordnung zu der bekannten, bisher maßgebend gebliebenen Schaltung, welche in Fig. 1

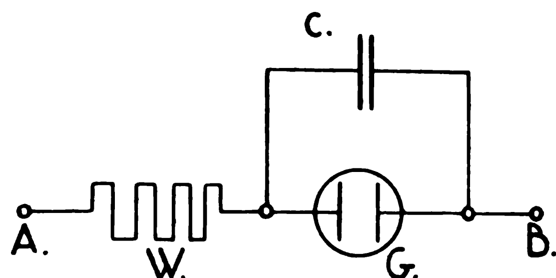


Fig. 1.

wiedergegeben ist. In dieser Schaltung liegt vor der Glimmstrecke G ein hoher Ohmscher Widerstand W, und parallel zu ihr ein Kondensator C. An die Klemmen A und B ist eine Stromquelle angeschlossen, deren Spannung über der Zündspannung der Glimmstrecke G liegt.

Hittorf zeigte, daß die Frequenz der Intermittenzen mit abnehmender Kapazität C und abnehmendem Widerstande W wuchs. G. Wiedemann (3) wies nach, daß in den Grenzen seiner Beobachtungsgenauigkeit mit jeder Partialentladung die gleiche Elektrizitätsmenge durch die Entladungsstrecke floß, so daß die Frequenz der Entladungen bei gleich bleibender Kapazität direkt proportional der in der Zeiteinheit zugeführten Elektrizitätsmenge gesetzt werden konnte. 1902 hat Righi (4) eingehende Formeln über die Abhängigkeit der Frequenz von Kapazität, Vorschaltwiderstand, angelegter Spannung und den Konstanten der Röhre entwickelt. Diese Formeln sind 1922 von Schallreuther (5) geprüft und als mit den Messungen übereinstimmend befunden worden.

Der Strom-Spannungsverlauf der einzelnen Entladung ist mit dem Braunschen Oszillographen von Wertheimer (6) untersucht worden. Infolge der außerordentlichen Schwierigkeit dieser Beobachtungsmethode konnten die aufgenommenen Kurven nur grob orientierende Resultate ergeben.

Über die Vorbedingungen für das Zustandekommen der Glimmlichtschwingungen sind zuerst von W. Kaufmann (7) Aussagen gemacht worden. Er wies theoretisch nach, daß Intermittenzen nur bei fallender Charakteristik möglich sind. Daß dies gleichbedeutend mit dem Vorhandensein eines noch normalen Kathodenfalles des entsprechenden kontinuierlichen Glimmlichtes ist, zeigte später Herweg (8).

Ziel der vorliegenden Untersuchung war, Klarheit über die Stabilität der Glimmlicht-

schwingung zu gewinnen. Der Versuch zeigt nämlich, daß durchaus nicht im gesamten Gebiet der fallenden Charakteristik ohne weiteres Schwingungen erzielt werden können. Vielmehr springt die Entladung oft schon bei Stromstärken, die wesentlich tiefer als der Beginn des Ansteigens der Charakteristik liegen, vom intermittierenden in das gewöhnliche kontinuierliche Glimmlicht um. Der Grund hierfür wurde darin gesucht, daß die von der Entladung erzeugte Ionenmasse nach dem Verlöschen einer Partialentladung nicht rasch genug verschwindet, um die Entladungsstrecke bis zum Einsetzen der nächsten Partialentladung wieder in den jungfräulichen Zustand zu versetzen. Da es bekannt ist, daß man durch künstliche Ionisation einer Glimmstrecke deren Zündspannung herabsetzen kann (vgl. z. B. Zehnder [9]), ist demnach ein mit wachsender Frequenz zunehmend steiles Absinken der Zündspannung, welches schließlich zum Abreißen der intermittierenden Entladung führt, zu erwarten. Demgemäß wurde in der vorliegenden Untersuchung die Spitzenspannung des intermittierenden Glimmlichtes in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern aufgenommen.

Die Versuchsanordnung.

a) Vorbemerkungen.

In der bekannten Arbeit über unstetige Entladungszustände in Gas stellt W. Kaufmann (7) für ein Aggregat, das aus einer Stromquelle, einer Gasentladungsstrecke und einem Vorschaltwiderstand besteht (Fig. 1) folgende Überlegung an:

Es sei die Strom-Spannungscharakteristik einer Entladungsstrecke durch die empirische Kurve

$$E = f(i) \qquad (1)$$

gegeben. Bezeichnet man mit E_0 die Spannung der Stromquelle und mit W den Vorschaltwiderstand, so gilt offenbar für ein bestimmtes Wertepaar dieser Gleichung I_1, E_1:

$$E_0 - I_1 W = E_1 = f(I_1). \qquad (2)$$

Dieser Gleichung genügen beliebig viele Wertepaare von E_0 und W. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem I als Abszisse und E als Ordinate auf und zeichnet in das System die Entladungscharakteristik ein, so findet man ein zu I_1 gehöriges E_0 und W, indem man durch den zugehörigen Punkt der Charakteristik eine beliebige Gerade g zieht, welche die Ordinatenachse in E_0 schneidet (Fig. 2). Es ist dann

$$W = \frac{(E_0 - E_1)}{I_1} = \operatorname{tg} \beta, \qquad (3)$$

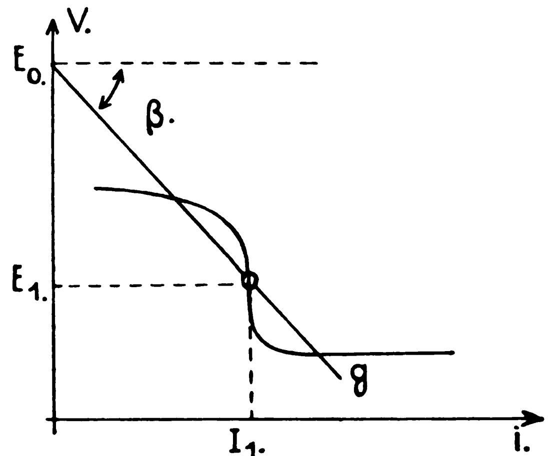


Fig. 2.

wenn β der Neigungswinkel der Graden g ist. Wird, wie dies praktisch im allgemeinen der Fall ist, die Stromänderung durch Variieren von W hervorgerufen, so kann dies durch Änderung des Neigungswinkels β dargestellt werden.

Man übersieht sofort, daß es für verschiedene Neigungswinkel der Geraden g mehr als einen Schnittpunkt mit der Charakteristik gibt. Bei diesen Werten wird ein Umspringen der Entladung infolge der äußeren Schaltungsverhältnisse auch dann erfolgen können, wenn die eigentliche Entladung in sich nicht den Grund zu einer Labilität trägt. Ferner werden sich gewisse Gebiete der Charakteristik entweder gar nicht, oder nur unter Verwendung hoher Überspannungen und dementsprechend großer Widerstände verifizieren lassen, da nur dann die Lösungsgeraden g der Gleichung (3) eine genügende Steilheit besitzen, um die Charakteristik nur in einem Punkte zu schneiden.

Da die vorliegende Arbeit sich insbesondere mit Übergangsgebieten befassen sollte, wurde zunächst nach einer günstigeren Möglichkeit zur Aufnahme von Entladungscharakteristiken gesucht.

Eine solche Möglichkeit fand sich auf eine Anregung von Herrn H. Richter darin, daß die Glimmstrecke statt mit einem Ohmschen Widerstand mit einer Glühkathodenröhre in Reihe gelegt wurde. Der durch eine solche Röhre fließende Strom kann bei geeigneter Bauart zwischen beliebig kleinen und den höchsten zur Messung erforderlichen Stromstärken durch einfache Regulierung der Kathodenheizung variiert werden. In seiner Eigenschaft als Sättigungsstrom ist er von einer gewissen Anodenspannung ab weitgehend unabhängig von Schwankungen der angelegten Spannung. Arbeitet man demnach mit einer passenden

Überspannung, so ist es möglich, durch Veränderung der Heizstromstärke der Röhre die gesamte Entladungscharakteristik der Glimmstrecke zu durchlaufen, ohne daß Unstetigkeiten auftreten können, welche nicht allein in der Glimmstrecke ihre Ursache haben. Der Verwendung des Spannungsparameters, wie sie bei E. Reiche (10) und H. Oelkers (11) erfolgte, ist die vorliegende Methode überlegen, da im Gegensatz zum Spannungsparameter der Stromparameter — von zeitlichen Einflüssen (Hysterese) abgesehen — eindeutig ist (vgl. Fig. 5). Außerdem zeichnet sich die Verwendung der Glühkathodenröhre sowohl durch Einfachheit der experimentellen Handhabung als durch Übersichtlichkeit der theoretischen Betrachtung aus. Sie ist naturgemäß nicht nur auf die vorliegende Problemstellung oder die Untersuchung von Glimmentladungen beschränkt, sondern kann bei der Aufnahme jeder Entladungscharakteristik Vorteile bieten.

b) Die Schaltung.

Die für die Messungen der vorliegenden Untersuchung verwendete Schaltung ist in Fig. 3 wiedergegeben. Von einer 1000-Volt-Spannungs-

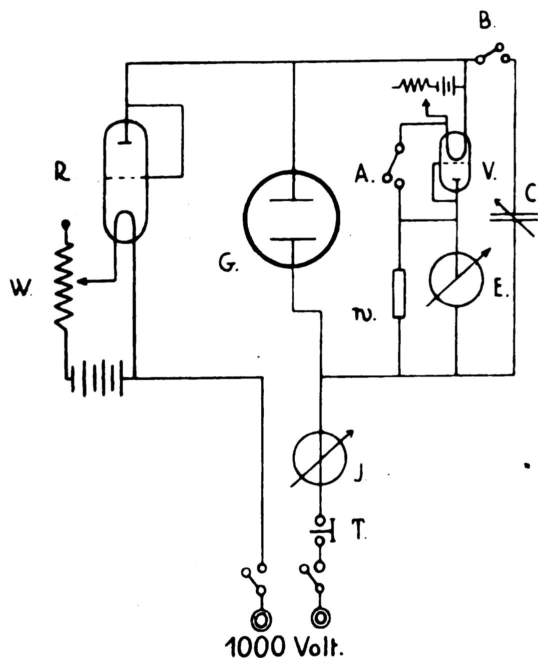


Fig. 3.

quelle ist der positive Pol geerdet. Der negative Pol liegt an der Kathode einer Elektronenröhre R, welche von einer isolierten Batterie über den veränderlichen Widerstand W geheizt wird. Gitter und Anode der Röhre sind miteinander verbunden und führen den Elektronenstrom an den negativen Pol der Glimmstrecke G. In der positiven (geerdeten) Zuleitung der Glimmstrecke liegt das Galvanometer I (Widerstand je nach Meßbereich 1 bis 100 Ohm) und das Telephon T (Widerstand 200 Ohm). Die Spannungsmessung erfolgt durch ein statisches Elektrometer E, welches entweder nach Schließung des Schalters A parallel zur Glimmstrecke G liegt, oder nach Öffnen von A über das Ventil V — wieder eine kleine Elektronenröhre — seine Aufladung erhält. Durch diese Maßnahme erhält man am Elektrometer die an der Glimmstrecke auftretenden Spitzenspannungen, d. h. bei intermittierender Entladung die Zündspannung der einzelnen Partialentladung. Um ein Folgen des Elektrometers gegenüber langsamen Änderungen der Spitzenspannungen zu ermöglichen, war das an sich extrem isolierte Instrument durch einen Widerstand W in der Größenordnung von $10^{10}\,\Omega$ überbrückt. Da mit Strömen von 10^{-5} bis 10^{-3} Amp. gearbeitet wurde, lagen etwaige, hierdurch bewirkte Fehler unterhalb der Meßgenauigkeit.

Durch den Schalter B konnte ein Drehkondensator C parallel zur Glimmstrecke gelegt werden. Als solcher diente ein Präzisions-Ölkondensator, der zwischen 60 und 7100 cm veränderlich war und eine Leitfähigkeit von nur etwa 10^{-11} besaß. Die Kapazität der Anordnung selbst, d. h. der negativen Seite der Glimmstrecke und ihrer Zuleitungen gegen die Umgebung betrug (Schalter A und B offen) 61 cm; der Isolationswiderstand dieses Teiles gegen Erde 10^9 Ohm. Von 10^{-5} Amp. Entladungsstromstärke ab konnten demnach die Isolationsverluste vernachlässigt werden.

Als Quelle der Hochspannung diente zu den Vorversuchen eine Gleichstrommaschine, mit der je nach Erregung bis zu 5000 Volt erzielt werden konnte. Die angegebenen Messungen wurden jedoch sämtlich von einer 1000 Volt-Abteilung der vorzüglich gepflegten Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie (1,2 Ampere-Std.) des Institutes für Experimentalphysik durchgeführt. Die etwa 75 m lange Leitung war mit Sorgfalt verlegt und besaß einen Isolationswiderstand von ca. 100 Megohm. Trotzdem wurde sie stets nur für die Dauer der Versuche an die Akkumulatoren gelegt.

c) Die Glühkathodenröhre.

Die große Verbreitung der Gitterröhre legte es nahe, eine solche als Ventil zu verwenden. Es wurden jedoch zunächst einige orientierende Versuche zu diesem Punkte angestellt, deren Mitteilung infolge der vielfachen Anwendbarkeit

der Charakteristikaufnahme mit vorgeschaltetem Ventil nicht zwecklos sein dürfte.

Die im Handel erhältlichen Verstärkerröhren sind im allgemeinen ungeeignet, da der Sockel eine erhebliche Leitfähigkeit (10^{-8} bis 10^{-7}) besitzt. Zweckmäßig sind hingegen Verstärkerröhren der Kriegsbauart (A.E.G.), bei denen die Zuführungen der Glühkathode auf der einen Seite, die Zuführungen von Gitter und Anode auf der anderen Seite eingeschmolzen sind. Diese verwendet man unter Verbindung von Gitter und Anode. Sehr geeignet sind kleine Senderöhren, bei denen Heizung und Gitter am Fuß, die Anode jedoch am Kopfende eingeschmolzen ist. Diese verwendet man unter Verbindung des Gitters mit dem positiven Heizungspol, so daß die Steuerwirkung zur Verflachung der Sättigungsstromkurve mit ausgenutzt wird. Wenn die Glaswand sauber gehalten wird, liegt der Isolationswiderstand zwischen Sockel und Anode bei derartigen kleinen Senderöhren selten unter 10^{11} Ohm.

Zur Erzielung eines zeitlich konstanten Sättigungsstromes ist es empfehlenswert, einwandfrei evakuierte Röhren zu verwenden. Bei einer schlecht evakuierten Röhre steigt der Stromdurchgang infolge Freiwerdens von Gasen an den Elektroden dauernd an. Bei gut entgasten Röhren steigt er etwa eine halbe Minute lang an, fällt dann wieder ein wenig ab und stellt sich konstant ein. Es wurden Röhren verschiedener Firmen und verschiedener Typen untersucht. Die Senderöhren von „Telefunken“ und „Huth“ waren gut; ebenso Verstärkerröhren des „Telephon- und Kabelwerk“ (Nürnberg) und einzelne von Telefunken. Als ungeeignet erwiesen sich z. B. die Verstärkerröhren von „Radio-Frequenz“.

Messungen ergeben, daß bei einer 10-Watt-Senderöhre (und erst recht mit einer Verstärkerröhre) mit etwa 50 Volt Anodenspannung schon weitgehende Sättigung erzielt ist. Vollkommene Sättigung wird bekanntlich nie erreicht. Doch ergibt z. B. bei einer Telefunkenröhre Type R.S. 55 II eine Änderung der Anodenspannung von 500 auf 750 Volt (in diesem Gebiet wurde gearbeitet), eine Änderung des Anodenstromes um nur etwa $2^1/_2$ Proz. Bei schwacher Heizung wird der Wirkungsgrad noch günstiger.

Die Messungen der vorliegenden Untersuchung wurden sämtlich unter Vorschaltung einer Telefunken-Senderöhre R.S. 55 II vor die Glimmstrecke durchgeführt. Das Gitter war hierbei mit der Anode verbunden. Dies erschien zulässig, da die Größenordnung der verwendeten Ströme weit über der der Kriechströme im Sockel lag, was ein kurzer Versuch ergab. Geheizt wurde mit einer 12 Volt-Akkumulatorenbatterie, die ebenso wie der Heizwiderstand (Ruhstrat) zum Schutze der Hochspannungsbatterie vor Erdungsströmen auf Glas bzw. Paraffin isoliert stand.

d) Die Strommessung.

Die Messung der durch die Glimmstrecke fließenden Ströme erfolgte in üblicher Weise. In der Erdleitung lagen zwei Meßinstrumente:

1. Ein Spiegelgalvanometer von „Hartmann & Braun“ mit 10000 Ohm Drehspulen-Widerstand. In der verwendeten Aufstellung betrug die Empfindlichkeit $4{,}5 \times 10^{-10}$ Ampères pro Skalenteil. Durch Parallelwiderstände konnte der Meßbereich von Größenordnung zu Größenordnung bis etwa $1{,}2 \times 10^{-3}$ Amp. erweitert werden. Die bei den eigentlichen Messungen meist gebräuchlichen Parallelwiderstände betrugen 10 bzw. 1 Ohm, so daß der Spannungsabfall am Instrument gegenüber dem an der Glimmstrecke zu vernachlässigen ist. Ein gewisses Kriechen ließ sich bei so geringen Parallelwiderständen naturgemäß nicht vermeiden; immerhin war auch bei einem Parallelwiderstand von 1 Ohm die konstante Einstellung in etwa einer Minute erreicht.

2. In Reihe mit dem Spiegelgalvanometer lag ein größeres Zeigerinstrument mit Spiegelskala von einer Empfindlichkeit von $0{,}11 \times 10^{-3}$ Amp./Skt. Der Widerstand dieses Instrumentes betrug 8 Ohm. Sobald die zu messenden Ströme an diesem Instrument mit genügender Genauigkeit ablesbar waren, wurde das Spiegelgalvanometer kurz geschlossen. Der Meßfehler überschritt auf diese Weise in keinem Falle 2—3 Proz.

Die Eichung der einzelnen Instrumente aufeinander erfolgte durch Stromverzweigung mit Präzisionswiderständen von „Hartmann & Braun“ (1 — 100000 Ohm) und einem Präzisions-Milliampèremeter (0 — 4,5 MA.) mit Spiegelskala von „Siemens & Halske“.

e) Die Spannungsmessung.

Wie es bereits bei der Besprechung der Schaltung ausgeführt ist, wurde das Elektrometer E bei Messung von Spitzenspannungen über ein Glühkathodenventil aufgeladen. Als solches gelangte eine Elektronenröhre der A.E.G., ältere Type, zur Verwendung, bei der die Einschmelzung von Gitter und Anode an der einen, die Einschmelzungen des Glühdrahtes an der anderen Seite lagen. Die Isolierung war dementsprechend gut. Gitter und Anode wurden kurz geschlossen. Heizbatterie und Heizwiderstand waren auf Paraffinklötzen aufgestellt, deren Isolationsfähigkeit durch zeit-

weiliges Befächeln mit einer Flamme gepflegt wurde.

Das Elektrometer war ein Quarzfadeninstrument nach Grebe (12) in der Form, wie es von der Firma Fritz Kohl, Leipzig, für Ionimeter zum Zwecke der Röntgen-Dosimetrie gebaut wird. Ein durch Kathodenzerstäubung verplatinierter Quarzfaden von 20 μ Stärke ist zwischen zwei Belegungen, mit deren einer er in leitender Verbindung steht, im Bogen gespannt. Die Beobachtung erfolgt durch ein Mikroskop von 80facher Vergrößerung in der Ebene des Bogens, dessen Verschiebungen abgelesen werden.

Die Empfindlichkeit eines solchen Instrumentes kann in ziemlich weiten Grenzen durch

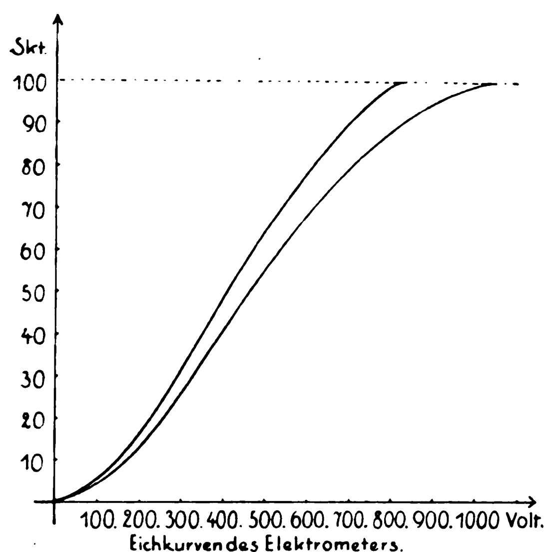


Fig. 4.

Veränderung des Bogenradius und durch Verschiebung der Belegungen variiert werden. Für jede derartige Einstellung ist sie am größten bei mittlerer Abweichung von der Ruhelage. Fig. 4 zeigt zwei Eichkurven, die durch Anlegen von gemessenen Akkumulatorenspannungen aufgenommen sind. Die Okularskala war in 100 Teile geteilt. Durch Zehntelschätzung konnte man demnach auf 1 Volt, im mittleren Bereich auf fast $^1/_2$ Volt ablesen. Die Einstellung war gut reproduzierbar. Eine elastische Nachwirkung (offenbar in der Halterung) zeigte sich nur bei sehr flach gespanntem Bogen. Die Kapazität des Instrumentes gegen Erde betrug 45 cm. Als Parallelkapazität zur Glimmstrecke wirkt sie jedoch nur merkbar, wenn der Schalter A das vorgeschaltete Ventil überbrückt. Bei Aufladung über das Ventil liegt sie in Reihe mit der Kapazität zwischen Kathode und Gitter + Anode (ca. 2—3 cm) und wirkt entsprechend wenig.

Theorie der Anordnung.

a) Stabilität der Entladung.

Für das in Fig. 1 dargestellte Aggregat, bestehend aus einer Glimmstrecke mit parallelliegendem Kondensator und vorgeschaltetem Ohmschen Widerstand sind die Stabilitätsbedingungen — wie bereits bemerkt — von W. Kaufmann (7) entwickelt worden. Er kommt zu dem Resultat, daß intermittierendes Glimmlicht nur möglich ist, solange die Charakteristik fällt. Seine Ansätze lassen sich auf eine Anordnung mit Sättigungsstrom, wie sie hier verwendet wurde, nicht ohne weiteres übertragen. Doch zeigt folgende einfache Überlegung, daß für sie der gleiche Satz gilt:

Es sei $E = f(i)$ in Fig. 5 die Charakteristik einer Glimmentladung. Wird die Entladung, wie dies bei einer einzelnen Partialentladung des intermittierenden Glimmlichtes der Fall ist, ohne wesentlichen Vorschaltwiderstand durch Anlegen der Zündspannung V_z gezündet, so durchläuft sie die gesamte Charakteristik von V_z bis zu

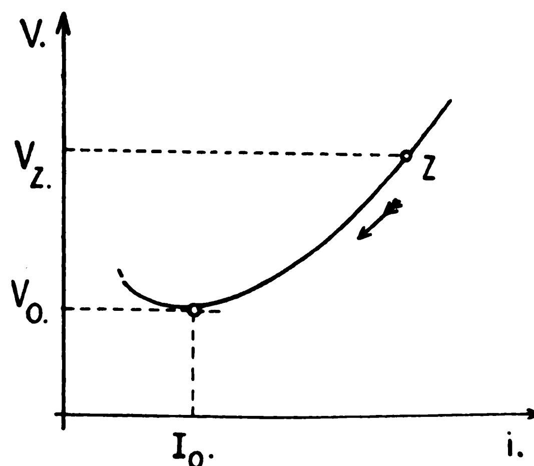


Fig. 5.

dem tiefsten Punkt im Knie der Charakteristik, der mit V_0 bezeichnet ist. Ist der von der Glühkathodenröhre nachgelieferte Sättigungsstrom i schwächer als das zu V_0 gehörige I_0, so vermag die Spannung auf der anderen Seite des Kurvenknies nicht wieder anzusteigen und die Entladung verlischt. Wird jedoch i gleich oder größer I_0, so hält sich die Entladung bei V_0 bzw. sie stellt sich rechts von V_0 kontinuierlich ein. Es ergibt sich demnach, daß intermittierendes Glimmlicht nur möglich ist, wenn

$$i < I_0 \tag{4}$$

ist, d. h. solange sich i in einem Gebiete befindet, wo die entsprechende kontinuierliche

Glimmentladung fallende Charakteristik zeigt. Ist $i = \geqq I_0$, d. h. befinden wir uns im Gebiet der steigenden Charakteristik, so ist die Entladung unter allen Umständen stabil. Wir kommen demnach zu demselben Resultat wie W. Kaufmann.

b) Frequenz der Entladung.

Die Berechnungsformeln für die Frequenz der Intermittenzen sind für das Aggregat (Fig. 1) von Righi (4) entwickelt worden. Ersetzt man den Widerstand W durch eine Sättigungsstrom liefernde Röhre, so vereinfachen sich die Formeln wesentlich.

Bezeichnen wir mit C die Kapazität der negativen Seite der Entladungsstrecke einschließlich aller mit ihr praktisch widerstandslos verbundenen Teile gegen die positive Seite; bezeichnen wir ferner mit i den von der Röhre gelieferten Sättigungsstrom, mit V die Spannung und mit t die Zeit, so gilt für die Ladung:

$$C \cdot dV = i \cdot dt \qquad (5)$$

$$C \cdot V = i \cdot t. \qquad (6)$$

Setzen wir als Grenzen V_z und V_0 ein, so ergibt sich:

$$C \cdot (V_z - V_0) = i \cdot t \qquad (7)$$

$$t = \frac{C}{i} (V_z - V_0). \qquad (8)$$

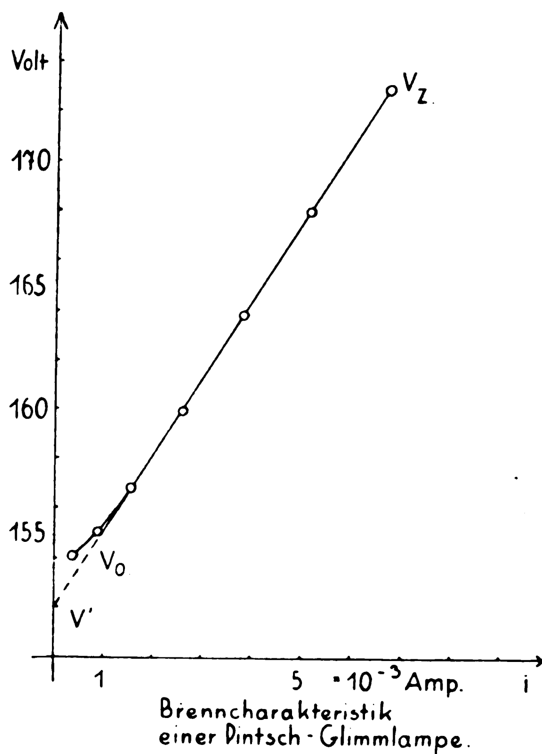


Fig. 6.

Die Entladung erfolgt über den Widerstand der Glimmstrecke. Die Charakteristik einer Glimmstrecke ist zwischen V_z und V_0 nahezu gradlinig. Als Beispiel und Beleg sei in Fig. 6 die Charakteristik einer Edelgas-Glimmstrecke wiedergegeben. Die Grade zielt hin auf $V' = 152$ Volt. Bei $Vz = 173$ Volt beträgt der Strom 6,8 Milliampères, woraus sich ein Widerstand von 25500 Ohm errechnen würde. Statt jedoch — wie Righi (4) und Schallreuther (5) dies tun — diesen Widerstand zu verwenden, wollen wir die gradlinige Abnahme auf V' zu durch einen Ersatzwiderstand w_e wiedergeben, der sich errechnet:

$$w_e = \frac{V_z - V'}{i_z}. \qquad (9)$$

(Im Beispiel 3100 Ohm.) Für die Entladung ergibt sich dann folgender Ansatz: (Entladungszeit t')

$$-C \cdot dV = i \cdot dt' - \frac{V - V'}{w_e} \cdot dt' \qquad (10)$$

$$-w_e \cdot \frac{dV}{dt'} \cdot C = i \cdot w_e + V' - V;$$

$$w_e \cdot C\, dt' = V - (V' + i \cdot w_e) \qquad (11)$$

$$\frac{dV}{V - (i \cdot w_e + V'} = \frac{dt'}{C \cdot w_e} \qquad (12)$$

$$\ln (V_z - (i \cdot w_e + V')) - \ln (V_0 - (i \cdot w_e + V'))$$
$$= \frac{t'}{w_e C} \qquad (13)$$

$$t' = w_e \cdot C \cdot \ln \frac{V_z - (i \cdot w_e + V')}{V_0 - (i \cdot w_e + V')}. \qquad (14)$$

Aus t und t' ergibt sich die Frequenz:

$$n = \frac{1}{t + t'}. \qquad (15)$$

Beobachtungen.

a) Allgemeines.

Da das Ziel der vorliegenden Untersuchung nicht in der Aufnahme von Koeffizienten, sondern in der Klärung funktioneller Zusammenhänge gesehen wurde, ist in den Messungen keine besondere Sorgfalt auf die Feststellung absoluter Werte verwandt worden. Dies hätte auch bei der Verwickeltheit, insbesondere der hysteresebedingenden Faktoren eine fast aussichtslose Aufgabe dargestellt. Es wurde daher von vornherein prinzipiell darauf verzichtet, Aufschlüsse aus dem Vergleich getrennter Meßreihen zu entnehmen. Statt dessen wurde die Abhängigkeit der verschiedenen Parameter voneinander einzeln in durchgehenden Meßreihen aufgenommen. Die entsprechend größere

Zahl von Versuchsreihen mußte in Kauf genommen werden.

Sämtliche Versuche wurden ausschließlich in Luft durchgeführt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die Erscheinungen in Wasserstoff und in Edelgas qualitativ durchaus die gleichen sind. Die Gasdrucke, bei denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, lagen zwischen 0,2 und 1,5 mm *Hg*, da unterhalb 0,2 mm die Wandeinflüsse des Entladungsgefäßes sich störend bemerkbar zu machen begannen, während oberhalb 1,5 mm auch bei intermittierendem Glimmlicht nicht mehr immer volle Bedeckung der Kathode durch die einzelnen Partialentladungen zu erreichen ist, so daß die Entladung wandert und sich entsprechend schwankende Ablesungen ergeben. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß Dampfbeimengungen, welche die Ausbildung von geschichtetem Glimmlicht ermöglichten, die Aufnahme von Meßreihen durch deren Auftreten fühlbar stören können, wurde auf Beseitigung dieser Beimengungen einiger Wert gelegt. Befreiung von derartigen Störungen konnte jedoch schon durch mehrfaches Durchspülen des Entladungsgefäßes mit von Kalziumchlorid getrockneter Luft erzielt werden.

Als Entladungsgefäß stand zunächst eine größere Zerstäubungsglocke von 18 cm Höhe und 16 cm Durchmesser zur Verfügung. Eine solche Glocke ist kleineren Entladungsgefäßen deshalb vorzuziehen, weil in ihr die bekannten störenden Einflüsse der Wandungen weitgehend vermieden werden. Da jedoch der nur etwa 1 cm breite Fettschliff, mit dem die Glocke auf das Unterteil aufgesetzt wurde, nicht genügend dicht war, um die exakte Aufrechterhaltung des Vakuums über eine ganze Meßreihe (ca. 1 Stunde) zu gewährleisten, wurden in dieser Glocke nur Aufnahmen mit veränderlichem Gasdruck gemacht. Es befanden sich dabei in der Mitte der Glocke — von entgegengesetzten Seiten eingeführt — zwei kreisrunde Eisenelektroden ($r = 2,5$ cm) zentrisch gegenüber. Ihr Abstand war in bekannter Weise (vgl. unter andern Reiche [10]) durch eine Schraubvorrichtung mit drehbarem Schliff variierbar. Die obere Platte konnte auf diese Weise um 50 mm kontinuierlich in ihrer Höhe verstellt werden.

Die Meßreihen bei konstantem Vakuum wurden ausschließlich in einem für die Dauer der betr. Meßreihe abgeschmolzenen kugelförmigen Entladungsgefäß ($r = 4$ cm) durchgeführt, in dem eine kreisrunde Platinelektrode ($r = 1,7$ cm) einer gleichgeformten Eisenelektrode in Abstand von 1,2 cm fest eingeschmolzen zentrisch gegenüberstand. Bei diesen Ausmaßen waren oberhalb 0,2 mm *Hg* Gasdruck zuverlässige Messungen möglich. Die Platinelektrode wurde als Kathode benutzt, nachdem Vorversuche erwiesen hatten, daß durch eine Umkehrung der Stromrichtung — wie zu erwarten — nur die absoluten Werte, nicht aber die allein betrachtete Tendenz der aufgenommenen Kurven verändert wurde. Die Verwendung von sorgfältig gereinigtem Platin gewährleistete weitgehend die Unterdrückung von Störungen infolge von Verunreinigungen auf der Kathode.

Die Vakua wurden mit einem Aggregat, bestehend aus einer Pfeiffer-Stiefelpumpe und einer Gaede-Quecksilberpumpe erzeugt. Die Druckmessung erfolgte mittels eines Mc Leod, der saubere Ablesung zwischen $1/_{100}$ und 20 mm *Hg* erlaubte.

b) Durchführung der Messungen.

Nachdem infolge mehrfachen Ausspülens mit trockener Luft und Erhitzens im hohen Vakuum Sauberkeit der Elektroden und des Glases gewährleistet war, wurde durch Prüfen der Zündspannung das Vakuum passend einreguliert und im Moment des Abschmelzens des Entladungsgefäßes mit dem Mc Leod gemessen. Diese Messung war auf etwa 2 Proz. genau. Der so bestimmte Druck konnte über die sämtlichen Meßreihen, die mit einer Füllung aufgenommen wurden, als konstant angesehen werden, da diese im Höchstfalle insgesamt 10—15 Brennstunden ergaben und daher Absorption bei den vorhandenen, relativ hohen Gasdrucken vernachlässigt werden kann. Dann wurden die Elektroden des abgeschmolzenen Entladungsballons in die Schaltung der Anordnung (vgl. Fig. 3) gelegt und die Heizung der Elektronenröhre R eingeschaltet. Mit schwacher Heizung beginnend wurden die Stromstärken und Spannungen (Schalter A geöffnet; demnach Spitzenspannungen am Elektrometer) bis zu dem Punkte aufgenommen, wo die intermittierende Entladung in die kontinuierliche Glimmentladung umsprang. Dann wurde unter weiterer Aufnahme von Strom und Spannung mit der Heizung znrückgegangen, bis die kontinuierliche Entladung wieder in die diskontinuierliche umsprang. Hierauf wurde der Strom wieder erhöht, einige Punkte der intermittierenden Entladung (insbesondere der Abreißpunkt) wiederholt und dann der Verlauf der kontinuierlichen Entladung bis zu dem Knie aufgenommen, von welchem ab sie steigend wird. Diese Art des Vorgehens erschien zweckmäßig, da der bei schwachen Strömen liegende Teil der Meßreihe, welchem das Hauptinteresse zugewandt war, auf diese Weise nach Möglich-

keit vor Störungen durch Erwärmung der Elektroden und des Gases freigehalten wurde. Aus demselben Grunde wurde mit den Ablesungen im Gebiet des intermittierenden Glimmlichtes stets etwa eine Minute gewartet. Es konnte dann mit Sicherheit die Einstellung eines quasistationären Erwärmungszustandes und damit nach Seeliger (13) auch eine quasistationäre Einstellung aller wesentlich auf die Charakteristik wirkenden zeitlichen Parameter angenommen werden.

Dem Auge boten sich während einer solchen Versuchsreihe folgende Erscheinungen dar (Elektrodenabstand 4 cm):

Wenn im Telephon die ersten regelmäßigen Partialentladungen wahrnehmbar wurden, füllte den Raum zwischen Kathode und Anode ein diffuses bläuliches Licht aus, dessen Helligkeit mit der Stromstärke zunahm. Diese Glimmerscheinung zeigte einen zwar nicht deutlich begrenzten aber doch deutlich ausgebildeten Hittorfschen Dunkelraum, dessen Dicke jedoch — insbesondere bei höheren Gasdrucken — das Vielfache der entsprechenden Dunkelraumdicke bei kontinuierlichem Glimmlicht betrug. Von einem gewissen Stromwert ab tauchte ein rötliches Fleckchen zwischen Anode und negativem Glimmlicht auf, das sich mit wachsendem Strom vergrößerte und in mehr oder weniger regelmäßige, scharf begrenzte Schichten teilte. Dann riß das intermittierende Glimmlicht ab und ging in die kontinuierliche Entladung über, der jegliches anodisches Licht fehlte.

c) Die Charakteristik der Entladung.

Fig. 7 zeigt ein Kurvenbild, das sich aus einer in der angegebenen Weise durchgeführten Meßreihe ergibt. Die hier wiedergegebene Aufnahme wurde bei 0,69 mm *Hg* Gasdruck mit Platinkathode in dem beschriebenen abgeschmolzenen Ballon gemacht.

Da das Elektrometer in der verwendeten Schaltung Spitzenspannungen mißt, jedoch langsamen Änderungen dieser Spitzenspannungen auch nach abwärts folgt, erhält man zunächst bei intermittierendem Glimmlicht den Verlauf der Zündspannung bei wachsender Stromstärke, d. h. bei steigender Frequenz. Man sieht, daß diese Zündspannung zunächst ansteigt, um dann mit wachsender Steilheit abzusinken. Sie erreicht dabei einen Punkt, bei dem das intermittierende Glimmlicht abreißt. Das Elektrometer geht hierauf (in etwa 2 Sekunden) zurück und stellt sich auf die Brennspannung des kontinuierlichen Glimmlichtes ein, deren Verlauf bei verschiedenen Stromstärken verfolgt werden kann.

In der Charakteristik (Fig. 7), die auf diese Weise zustande kommt, sei der obere Teil, der die Zündspannungen wiedergibt, als „Zündcharakteristik", der untere Teil, der die Brennspannung über der Stromstärke wiedergibt, als „Brenncharakteristik" bezeichnet. Ferner sei für den Punkt R, an dem das intermittierende Glimmlicht abreißt und in kontinuierliches Glimmlicht übergeht, der Ausdruck „Reißpunkt", für die zugehörigen Koordinaten die Bezeichnungen „Reißspannung" und „Reißstromstärke"

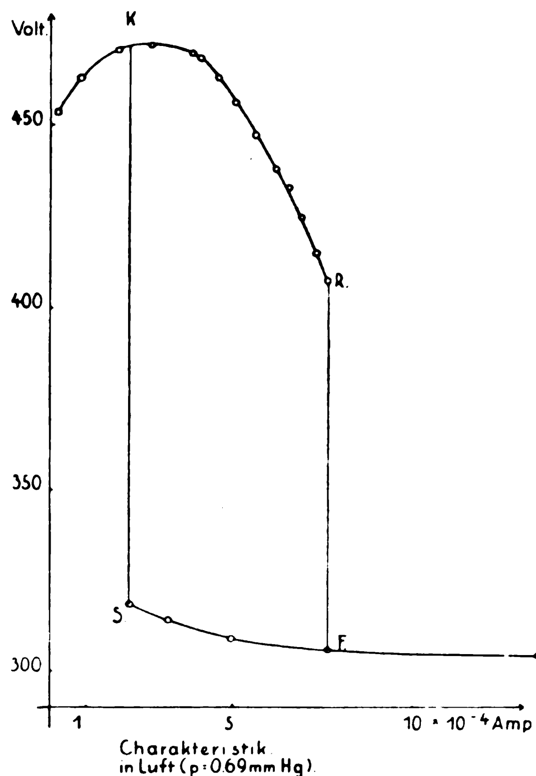


Fig. 7.

eingeführt. Analog mag der Punkt S, in dem die kontinuierliche Entladung in die intermittierende Form umspringt, „Springpunkt" benannt sein. Die dem Reißpunkt auf der Brenncharakteristik und dem Springpunkt auf der Zündcharakteristik zugehörigen Werte F und K seien als „Fußpunkt" und „Kopfpunkt" bezeichnet. Diese — an sich naheliegende — Nomenklatur wird die Darstellung der Versuchsresultate wesentlich erleichtern.

Zu Beginn der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst eine große Anzahl von derartigen Charakteristiken (etwa 40) in der beschriebenen Weise aufgenommen und dabei einerseits Material, Abstand und Größe der (metallischen) Elektroden, als auch die Ausmaße des Glasballons und der Gasdruck variiert. Die Resul-

tate dieser Versuche seien, auch soweit sie trivialer Art sind, doch der Vollständigkeit halber hier kurz zusammengestellt:

1. Das Material der Elektroden hat auf den Differentialquotienten der Zündcharakteristik keinen merkbaren Einfluß. Jedoch ergeben Metalle von höherem Kathodenfall höher liegende Zündcharakteristik. Verunreinigte Elektroden ergeben undefinierte Verhältnisse, insbesondere undefinierte Werte für die Reiß- und Springpunkte.

2. Größe und Dicke der Kathode zeigen einen Einfluß auf den Differentialquotienten der Zündcharakteristik, welcher noch der weiteren Klärung bedarf. Es liegt nach den Versuchen von Seeliger (13) nahe, diesen Einfluß auf verschiedene Wärmebilanz an der Kathode und die damit verbundene verschiedene quasistationäre Einstellung der Temperaturen während des periodischen Glimmvorganges zu schieben.

3. Für den Abstand der Elektroden gibt es eine tiefste mögliche Lage der Zündcharakteristik, die durch den geringsten Abstand gekennzeichnet ist, bei dem das Glimmlicht auf den einander zugekehrten Elektrodenseiten voll zur Ausbildung gelangt.

4. Bei höheren Drucken liegt die Zündcharakteristik in Luft bei höheren Spannungen. In Edelgas durchläuft sie — genau wie die statische Zündspannung — ein Minimum bei etwa 8 mm *Hg* Gasdruck.

5. Es besteht eine sehr starke Abhängigkeit des Differentialquotienten der Zündcharakteristik von der Größe der Kapazität, welche parallel zur Glimmstrecke liegt. Je größer diese Kapazität ist, desto flacher verläuft der absteigende Teil der Zündcharakteristik und desto größer ist die Reißstromstärke.

6. Für den Beginn des merkbaren Einflusses der Glaswandungen gibt es einen unteren Grenzwert des Druckes. Man kann diesen z. B.

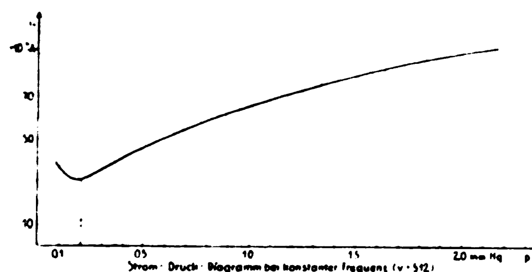


Fig. 8.

aus einer Stromaufnahme bei konstanter Frequenz und verändertem Gasdruck entnehmen, da die entstehende Kurve bei dem betr. Druckwert einen Knick zeigt (vgl. Fig. 8). Dem Auge stellt sich die Erscheinung so dar, daß sich bei dem betr. Druck die äußersten im Dunkeln noch wahrnehmbaren Teile des diffusen Glimmlichtes an die Glaswand anlegen. Bei dem beschriebenen Entladungsballon lag diese untere Druckgrenze bei etwa 0,20 mm *Hg* Gasdruck (Luft). Bei der großen Zerstäubungsglocke lag sie unter 0,05 mm *Hg*, d. h. mit Sicherheit außerhalb des Untersuchungsbereiches.

Aus diesen Feststellungen lassen sich alle Maßnahmen entnehmen, die für die Durchführung vergleichbarer Meßreihen erforderlich sind. So sind die Charakteristiken, die in Fig. 9 zusammengestellt sind, um die Abhängigkeit ihrer Form und Lage vom Gasdruck p zu demonstrieren, sämtlich in gleichem Entladungsgefäß bei festem Elektronenabstand, unveränderlicher Kathode und gleicher Parallelkapazität aufgenommen worden (Kleiner Ballon; Platinkathode; Parallelkapazität 60 cm [Apparatur].

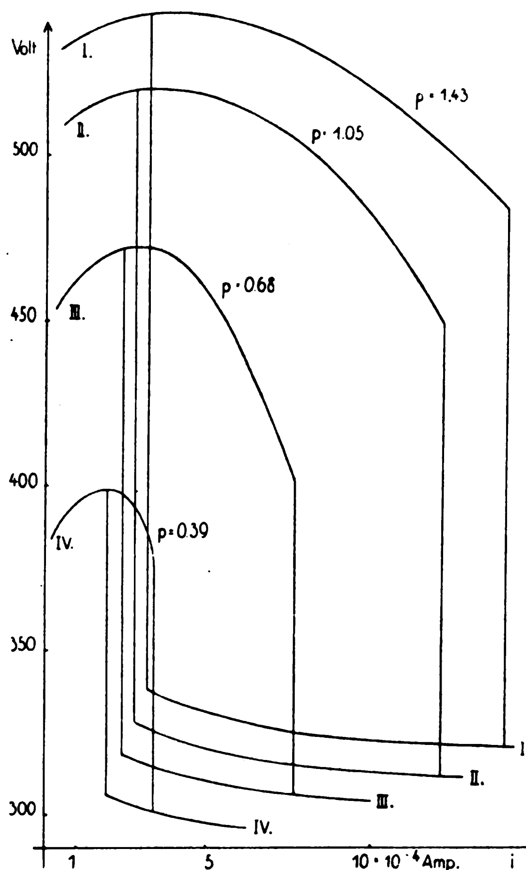


Fig. 9.

d) Diskussion der Zündcharakteristik.

Die eigenartige Form der Zündcharakteristik, wie sie z. B. aus Fig. 8 hervorgeht, legt die

Frage nach ihrem Zustandekommen nahe. Wie bereits in der Einleitung angedeutet, kommt man zu einer gewissen Erklärung auf folgendem Wege:

Da durch künstliche Ionisation die Zündspannung einer Glimmstrecke erniedrigt werden kann, ist zu schließen, daß allgemein die Zündspannung einer Funktion der in der Entladungsstrecke vorhandenen Ionenkonzentration ist. Wird nun ein Kondensator über einer Glimmstrecke entladen, so erreicht die Spannung an seinen Klemmen nach einer gewissen Zeit die Löschspannung V_0. Im Moment des Verlöschens hinterläßt die Entladung eine gewisse Konzentration dieser Ionen, die wir als „Restionen" bezeichnen wollen. Würde binnen einer unendlich kleinen Zeit nach der Löschung an die Glimmstrecke eine Spannungsquelle von der Spannung V_0 gelegt, so würde die Entladung von dieser aufrecht erhalten werden, d. h. die Restionenkonzentration im Moment der Löschung (C_0) setzt die Zündspannung bis auf die Löschspannung herab. Wird jedoch nach der Entladung keine neue Spannung angelegt, so nimmt die Konzentration (C) der Restionen infolge Rekombination und unselbständiger Strömung nach einer Funktion der Zeit ab. Diese Gleichung können wir in der bekannten Form (Reaktion zweiter Ordnung) schreiben:

$$C = C_0 \frac{1}{1 + \alpha C_0 t}, \qquad (16)$$

worin C die Konzentration zur Zeit t und C_0 die Konzentration zur Zeit $t = 0$ (Löschung) sowie α eine Konstante ist. Gleichzeitig mit der Restionenkonzentration wird sich die Zündspannung gemäß einer hiervon abhängigen Gleichung ihrem statischen Wert V_s nähern. Diese können wir in folgender Form schreiben:

$$V_s = V_s (1 - \psi (C)). \qquad (17)$$

Hierin stellt ψ die (unbekannte Funktion) dar, nach der eine Erniedrigung der Zündspannung durch Ionen im Entladungsweg erfolgt.

Die Gleichung (17) sei durch die Kurve V_z in Fig. 10 wiedergegeben. Nun wird in der verwendeten Versuchsanordnung von der Glühkathodenröhre dauernd ein (weitgehend) konstanter Strom nach dem Kondensator hin geliefert, so daß die Spannung an diesem proportional der Zeit steigt. Dieser Spannungsanstieg ist in Fig. 10 durch die Gerade V_c wiedergegeben, die mit der Zeitachse den Winkel β einschließt. Diese Gerade schneidet die Kurve der steigenden Zündspannung (V_z) in Z. An diesem Punkte wird die Entladung neu gezündet, und zwar wie man sieht bei einer Zündspannung, die niedriger als die statische

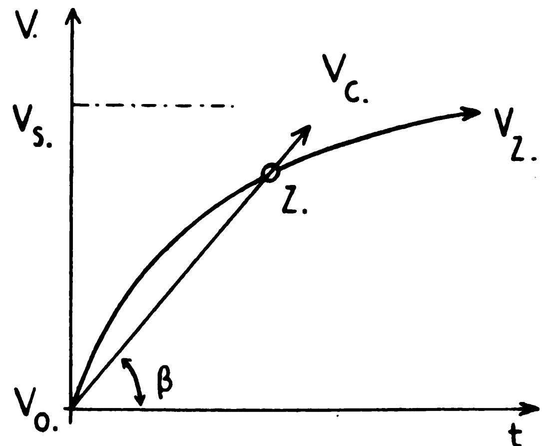


Fig. 10.

Zündspannung liegt. Da man leicht ersieht, daß $\operatorname{tg} \beta = k \cdot i$ (k = eine Konstante; i = Sättigungsstrom der Elektronenröhre), so kann man durch Veränderung von i den Schnittpunkt Z über die ganze Kurve E_z wandern lassen. Für die intermittierende Entladung ergibt die vorliegende Betrachtung, daß wir in ihrer Zündcharakteristik ein quasistationär aufgenommenes Spiegelbild der mit dem Verschwinden der Restionen ansteigenden Zündspannung vor uns haben.

Diese Anschauung bedarf jedoch noch einer gewissen Korrektur, da sie die zeitlichen Parameter (insbesondere die Erwärmung der Elektroden und des Gases), welche eine Veränderung, insbesondere Erhöhung der Zündspannung bewirken, außer acht läßt. Wir wollen diese zeitlichen Parameter unter dem Ausdruck „Hysterese" zusammenfassen. Es ist klar, daß bei periodisch erfolgenden Entladungen auch diese Hystereseerscheinungen einer quasistationären Einstellung zustreben. Tatsächlich kann man unmittelbar nach Einstellen eines neuen Stromwertes ein erst rasch, dann langsamer erfolgendes Ansteigen der Zündspannung beobachten (Luft!). In der Zündcharakteristik ist demnach der durch Verschwinden der Restionen entstehenden Kurve noch eine von der Hysterese bedingte Funktion überlagert, über deren Art a priori nichts ausgesagt werden kann.

Es erschien deshalb als wesentliche Aufgabe, diese beiden Funktionen zu trennen. Daher wurde der Versuch gemacht, die durch Hysterese bedingte Funktion auszuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde folgender Weg eingeschlagen:

Bei einem festen Vakuum wurde die Parallelkapazität der Glimmstrecke variiert, jedoch die Frequenz der Intermittenzen durch Einregulieren der Stromstärke konstant gehalten. Hierzu

diente eine Stimmgabel ($n = 512$), deren Schwebungen mit dem im Telephon hörbaren Ton zum Verschwinden gebracht wurden. Man erhält auf diese Weise bei (weitgehend) konstanter Entladungspause für das Verschwinden der Restionen verschiedene Leistungen und damit verschiedene Hysteresebedingungen in der Glimmstrecke. Wenn man also die Annahme macht, daß die Zahl der bei Löschung vorhandenen Restionen (C_0) unabhängig von der Größe der entladenen Kapazität ist, d. h. die Kurve V_z (Fig. 10) für verschiedene Parallelkapazitäten dieselbe bleibt, so darf man bei dieser Auf-

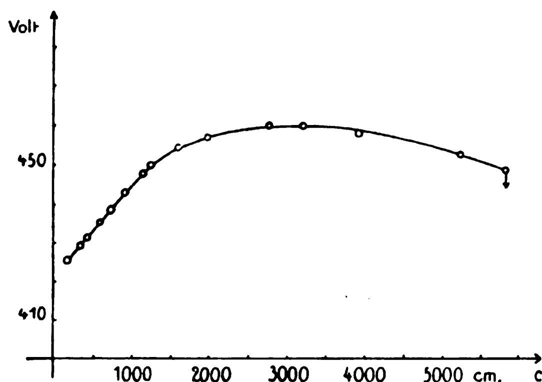


Fig. 11.

nahme eine Kurve erwarten, welche lediglich den Einfluß wachsender Leistung auf die Zündspannung wiedergibt. Man erhielte also die durch Hysterese bedingte Funktion, deren Aussonderung angestrebt wird. Der Versuch zeigt, daß — wie vorauszusehen — die gemachte Annahme nur in einem engen Bereich gilt. Fig. 11 stellt eine in der angegebenen Weise aufgenommene Kurve dar: Nach dem erwarteten anfänglichen Steigen biegt die Kurve langsam um und beginnt wieder zu fallen, um schließlich in einen Reißpunkt auszulaufen. Es ist demnach eine deutliche Zunahme der Restionen mit der entladenen Kapazität festzustellen.

Der erste, ansteigende Teil der Kurve (Fig. 11) ist in Fig. 12 vergrößert als Strom-

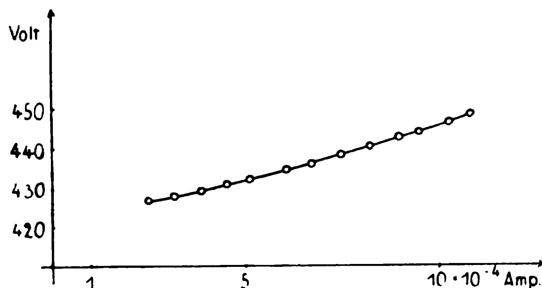


Fig. 12.

funktion wiedergegeben. In dem gezeichneten Gebiet darf die obige Annahme noch als richtig gelten und man sieht deutlich, daß wir hier eine sogenannte schwach quadratische Kurve vor uns haben. Es wäre demnach in der Zündcharakteristik die Überlagerung einer durch Hysteresewirkungen bedingten schwach quadratisch steigenden Funktion und einer durch die Restionen bedingten fallenden Funktion (17) zu sehen. Tatsächlich kann man durch Überdeckung einer quadratischen Kurve und einer Hyperbel Bilder erzielen, welche den Zündcharakteristiken ähnlich verlaufen.

Eine mathematische Durchentwicklung der obigen Betrachtung glückte nicht, da sich plausible Annahmen über die Abhängigkeit der Restionenkonzentration C_0 von der entladenen Parallelkapazität nicht fanden. Anderseits dürfte auch eine Extrapolation der in Fig. 11 wiedergegebenen Kurve über den zehnfachen Bereich doch etwas zu gewagt erscheinen.

e) Das Reißen.

Aus den Charakteristiken (Fig. 9) ersieht man, daß der Reißpunkt für sämtliche Kurven bei wesentlich niedrigeren Stromstärken liegt, als der mit „Knie" seinerzeit bezeichnete tiefste Punkt der Brenncharakteristik. Wir wollen diese Erscheinung des Reißens im fallenden Teil der Brenncharakteristik als „anomales Reißen" bezeichnen. Dem steht als Gegensatz das nach der Theorie zu erwartende „normale Reißen" im tiefsten Punkte der Brenncharakteristik (Knie) gegenüber.

Während die Erklärung des normalen Reißens auf keine Schwierigkeiten stößt, erscheint eine Erklärung des anomalen Reißens nicht einfach; denn wenn wir in Fig. 9 den Winkel immer größer werden lassen, so durchläuft der Schnittpunkt Z durchaus stetig die gesamte V_z-Kurve, so daß der Grund für eine Unstetigkeit, wie der anomale Reißpunkt sie darstellt, nicht einzusehen ist. Die Beobachtung gibt jedoch einen Ausweg an die Hand. Im Telephon stellt sich nämlich das Reißen in der Weise dar, daß (bei konstantem Strom!) der Ton plötzlich mit wachsender Geschwindigkeit höher wird, um in etwa $^1/_2$ Sekunde unhörbar zu werden. Gleichzeitig beobachtet man an der Kathode des Entladungsgefäßes eine immer rascher werdende Verkleinerung des Hittorfschen Dunkelraumes, welcher schließlich fast ruckartig auf die normale Dicke zurückgeht, welche dem in der Brenncharakteristik liegenden „Fußpunkt" entspricht. In gleicher Zeitfolge nimmt das rote Anodenlicht an Ausbreitung und scharfer Schichtung zu, um mit

dem Einsetzen der kontinuierlichen Entladung zu verschwinden.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man annehmen, daß tatsächlich eine zusammenhängende Zündcharakteristik voll durchlaufen wird, jedoch vom Reißpunkt ab mit Selbstbeschleunigung. Die Reißstromstärke wäre demnach als diejenige Grenzstromstärke zu betrachten, oberhalb derer eine quasistationäre Einstellung der Zündspannung nicht mehr möglich ist.

Ein Grund für diese Erscheinung kann in dem gleichzeitigen Einwirken der Hysterese und der Restionen auf die Zündspannung gesucht werden, um so leichter, als die Hysterese zeitabhängig ist und das anomale Reißen stets nur bei höheren Frequenzen auftritt. Wenn die Entladungen einander sehr rasch folgen, so ist es denkbar, daß im Moment einer Zündung außer der von der vorangegangenen Löschung herrührenden Restionenkonzentration noch eine weitere Restionenkonzentration von der vorletzten Löschung her vorhanden ist, welche ebenfalls dazu beiträgt, die Zündspannung zu erniedrigen. Infolgedessen müßte die zweite Zündung bei einem niedrigeren Spannungswert erfolgen, als die erste; da hierdurch die Frequenz erhöht wird, müßte die dritte Entladung wieder bei einer etwas niedriger liegenden Spannung zünden und so fort, so daß eine Selbstbeschleunigung des Absinkens der Zündspannung zu erwarten wäre. Dieser Selbstbeschleunigung wirkt die Hysterese entgegen, so daß sich im Absinken ein Gleichgewichtszustand einstellen wird. Das Gleichgewicht wird in dem Moment labil, wo in der Zeiteinheit die Erhöhung der Zündspannung durch Hysteresewirkung kleiner wird, als die Erniedrigung durch die Restionen der vorletzten Löschung. Diesen Übergang vom stabilen in das labile Gleichgewicht würde dann der Reißpunkt darstellen.

Aus den obigen Ausführungen kann man entnehmen, daß anomales Reißen nur bei erheblicher Restionenkonzentration im Moment des Zündens auftreten kann. Diese kann entweder die Folge sehr hoher Frequenz der Intermittenzen oder die Folge erheblicher Entladungsleistungen und damit erhöhter Restionenkonzentration im Moment des Löschens sein (vgl. Fig. 11). Infolgedessen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Da bekanntlich mit steigendem Gasdruck die Differenz zwischen Zünd- und Löschspannung zunimmt und infolgedessen (bei konstanter Parallelkapazität und konstantem Strom) die Frequenz abnimmt, werden die Reißstromstärken mit dem Druck wachsen.

2. Da die Frequenz der Intermittenzen der Parallelkapazität (in erster Annäherung) umgekehrt proportional ist, die Restionenkonzentration aber mit der Parallelkapazität sehr langsam steigt (vgl. Fig. 11), werden die Reißstromstärken mit wachsender Parallelkapazität größer. Sie können jedoch nicht den Grenzwert der normalen Reißstromstärke überschreiten.

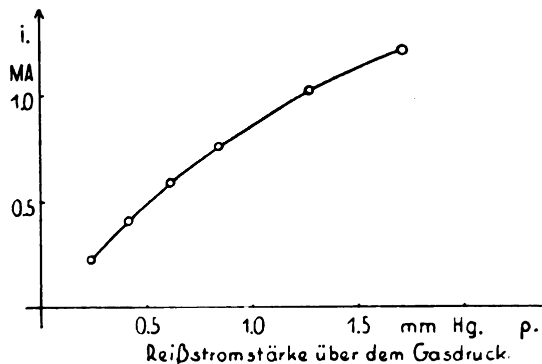


Fig. 13.

Der Versuch bestätigt die erste dieser Schlußfolgerungen, wie man durch Vergleich der bereits in Fig. 9 angeführten Charakteristiken ersieht. Darüber hinaus ist in Fig. 13 für dasselbe Entladungsgefäß die Reißstromstärke über dem Druck durchgehend aufgenommen.

Auch die zweite Schlußfolgerung bestätigt sich, wenn man die Reißstromstärke über der Parallelkapazität aufnimmt (Fig. 14, Kurve *R*). Man sieht, daß sich die Reißstromstärke asymptotisch einem festen Werte nähert. Eine Aufnahme der Brenncharakteristik bestätigt, daß dieser Wert in den Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit mit dem Stromwert des tiefsten Punktes der Brenncharakteristik, d. h. mit dem Ende der fallenden Charakteristik zusammenfällt. Man kann daher umgekehrt durch Parallel-

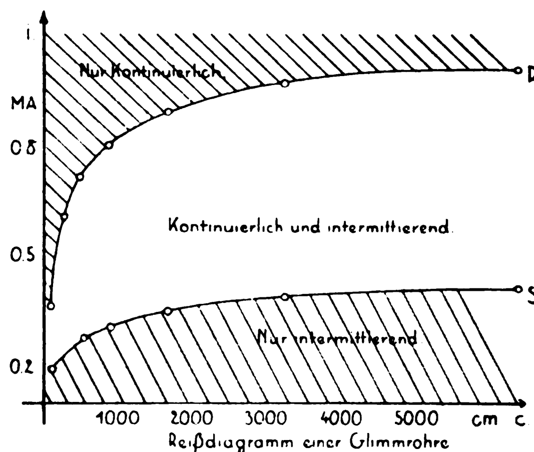


Fig. 14.

schalten einer größeren Kapazität und Aufnahme der betreffenden Reißstromstärke sehr bequem das „Knie" der Brenncharakteristik bestimmen.

f) Das Springen.

Es bleibt nun noch die Frage nach dem Wesen des Springens, das auch mit großer Reproduzierbarkeit auftritt, offen. Hierfür erscheinen zwei Erklärungen diskutabel:

1. Die Springstromstärke ist die Grenzstromstärke, bei der sich die Entladung gerade noch selbst aufrecht erhalten kann; unterhalb der Springstromstärke ist eine selbständige kontinuierliche Entladung überhaupt nicht mehr möglich.

2. Das Springen entsteht durch kleine Unregelmäßigkeiten der Glimmstromstärke; im Springpunkt wird die Steilheit der Charakteristik so groß, daß die Spannung am Parallelkondensator nicht rasch genug zu folgen vermag, um in der Charakteristik zu verbleiben.

Im ersten Falle müßte die Springstromstärke unabhängig, im zweiten Falle abhängig von der Größe der Parallelkapazität sein.

Der Versuch ergibt, wie Fig. 14, Kurve S zeigt, eine zwar nicht starke, aber immerhin deutliche Abhängigkeit der Springstromstärke von der Größe der Parallelkapazität. Doch läuft die Kurve offenbar nicht auf den Nullpunkt zu, so daß auch die erste Erklärung für einen Fall, nämlich den vollkommener Kapazitätsfreiheit, zutreffen dürfte. Jedoch ist dieser Fall naturgemäß nicht realisierbar. Die Kombination der Kurven R und S (Fig. 14) ergibt ein Reißdiagramm der betreffenden Glimmröhre.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Untersuchung von Entladungen beschrieben und insbesondere im Hinblick auf die intermittierende Glimmentladung diskutiert. Das wesentliche Merkmal dieser Methode ist Vorschalten einer Glühkathodenröhre vor die Entladungsstrecke.

2. Es wird der Verlauf der Zündspannung (Zündcharakteristik) der diskontinuierlichen Glimmentladung in Luft untersucht ($p = 0,2$ bis $1,5$ mm Hg). Außer der trivialen Abhängigkeit von den Ausmessungen der Elektroden und des Entladungsgefäßes sowie vom Gasdruck wird eine Abhängigkeit sowohl von der Frequenz der Intermittenzen als auch von der Leistung der einzelnen Entladung (Parallelkapazität) gefunden. Eine Erklärung hierfür wird in unvollkommener Entionisierung der Gasstrecke zwischen Verlöschen und Neuzünden, sowie in quasistationär eingestellter Hysteresewirkung gesucht.

3. Es wird der Übergang der intermittierenden in die kontinuierlichen Glimmentladungen (Reißen) untersucht und gezeigt, daß dieser sowohl am Übergangspunkt der fallenden in die steigende Brenncharakteristik (normales Reißen) als auch innerhalb der fallenden Brenncharakteristik (anomales Reißen) liegen kann.

4. Es wird versucht, das anomale Reißen als Grenzübergang zwischen stabiler und labiler Gleichgewichtseinstellung zwischen der durch unvollkommene Entionisierung hervorgerufenen Erniedrigung und der durch Hysteresewirkung hervorgerufenen zeitlichen Erhöhung der Zündspannung zu erklären.

5. Es wird gezeigt, daß mit wachsender Parallelkapazität der Stromwert des anomalen Reißens sich asymptotisch der normalen Reißstromstärke nähert.

6. Es wird gezeigt, daß die Springstromstärke diejenige Grenzstromstärke ist, bei der die Steilheit der Brenncharakteristik so groß wird, daß die Spannung am Parallelkondensator den zufälligen Schwankungen des Entladungsstromes nicht mehr innerhalb der Charakteristik folgen kann.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Th. Des Coudres sowie Herrn Geheimrat O. Wiener, welche mir in ihren Instituten in gütiger Weise die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung zur Verfügung stellten, meinen ergebensten Dank zu sagen. Gleichzeitig möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. med. h. c. Fritz Kohl für die Überlassung des Elektrometers und manche wertvolle Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur.

1) Gassiot, Proc. Roy. Soc. **12**, 329, 1863.
2) Hittorf, Ann. der Phys. **7**, 566ff., 1879.
3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **145**, 249, 1872.
4) Righi, Rendiconti dell' accademia delle scienze di Bologna, S. 188, 1902.
5) Schallreuter, Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren. Sammlung Vieweg, Heft 66, 1923.
6) Wertheimer, Dissert. Göttingen 1911.
7) W. Kaufmann, Ann. der Phys. **2**, 158, 1900.
8) Herweg, Phys. Zeitschr. **13**, 633, 1912.
9) Zehnder, Ann. d. Phys. **33**, 635, 1910.
10) Reiche, Ann. d. Phys. **52**, 109, 1917.
11) Oelkers, Ann. d. Phys. **74**, 703, 1924.
12) Grebe, Zeitschr. f. Phys. **3**, 329, 1920.
13) Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **20**, 363, 1924.

(Eingegangen 22. Dezember 1924.)

Die Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe.

Von A. Lambertz.

Vor einigen Jahren beschrieb L. Bergmann in der Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr.[1]) eine Reihe von Versuchen mit der Glimmlampe. Unter anderem benutzte er die Glimmlampe zum Nachweis der ionisierenden Wirkung von Röntgenstrahlen. In ganz ähnlicher Weise läßt sich mit der Glimmlampe auch der Photoeffekt demonstrieren. Diese Tatsache bemerkte Verfasser kürzlich durch einen Zufall. Es sollte die selbstinduzierte elektromotorische Kraft in einer Spule gezeigt werden, und es lag nahe, dabei eine Glimmlampe zu verwenden. Die Schaltung war die bei diesem Versuch übliche. An eine große Spule mit Eisenkern war eine Spannung von 60 Volt angelegt und parallel zur Spule die Glimmlampe geschaltet. 60 Volt vermögen natürlich nicht die Lampe zu zünden, wohl aber vermag das bei Verwendung einer geeigneten Spule die beim Ausschalten des Stromes auftretende selbstinduzierte elektromotorische Kraft, und so leuchtet denn die Lampe im Momente der Stromunterbrechung auf. Der Versuch war bei durch Tageslicht erleuchtetem Hörsaal vorbereitet worden und funktionierte dabei sehr gut. Als er aber in der Vorlesung bei verdunkeltem Hörsaal vorgeführt werden sollte, leuchtete die Lampe nicht auf. Es wurde also Licht gemacht und die Versuchsanordnung nachgeprüft, aber völlig in Ordnung gefunden. Auch die Lampe leuchtete jetzt ordnungsgemäß auf. Nachdem nunmehr der Hörsaal wieder verdunkelt war, ging der Versuch wieder nicht, und der beschriebene Vorgang wiederholte sich so noch mehrmals. Im Dunkeln konnte der Versuch erst dann vorgeführt werden, nachdem die Selbstinduktion durch Zuschalten von Spulen vergrößert worden war.

Es handelte sich bei dieser Erscheinung offenbar um eine Einwirkung des Lichtes auf die Glimmlampe. Um die Sache völlig zu klären, wurde dieser Lichteinfluß unabhängig von den Selbstinduktionsspulen untersucht. An eine Lampe der Firma J. Pintsch A.-G. mit halbkugeliger Kathode und drahtförmiger Anode wurde mittels Potentiometerschaltung eine variable Gleichspannung von maximal 220 Volt angelegt, und zwar wurde hier der Draht zur Kathode und die Halbkugel zur Anode gemacht. Als Lichtquelle diente die mittels einer kleinen Bogenlampe (Liliput-Lampe von Zeiß) intensiv beleuchtete Öffnung einer Irisblende, die mittels einer Linse scharf auf die Glimmlampe projiziert wurde. Die Spannung an der Glimmlampe wurde im Dunkeln so reguliert, daß sie eben unterhalb der Zündspannung lag. Schaltete man jetzt, während die Glimmlampe spannungslos war, zunächst die Bogenlampe ein, drehte dann die Glimmlampe so, daß das Strahlenbündel gerade auf die drahtförmige Kathode fiel, so trat nunmehr bei erneutem Anlegen der Spannung an die Glimmlampe die Zündung ein. Die Öffnung der Irisblende brauchte dabei nur so groß zu sein, daß ein beträchtliches Stück der Kathode beleuchtet wurde. Daß es nicht genügte, die Glimmlampe überhaupt zu bestrahlen, sondern daß speziell die Kathode vom Licht getroffen werden mußte, beweist, daß es sich hier nicht um eine Ionisierung des Gasinhaltes der Lampe handelt, — eine Annahme, die in Anbetracht des Mangels an ultraviolettem Licht infolge Absorption durch die Glaslinse schon sehr unwahrscheinlich ist — sondern um eine Emission von Photoelektronen aus der Metalloberfläche der Kathode.

Zur Ausführung des Versuches, der sich, wie eingangs erwähnt, als Demonstrationsversuch eignet, seien noch folgende Bemerkungen gemacht. Der zu der Potentiometerschaltung zu benutzende Schieberrheostat hat zweckmäßig einen Gesamtwiderstand von ca. 900 Ohm, falls an seinen Enden eine Spannung von 220 Volt liegt. In die Zuleitung schaltet man einen Morsetaster. Daß eine Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes vorhanden ist, kann man zeigen, indem man farbige Gläser als Filter vor die Irisblende bringt. Man sieht dann, daß die violetten und blauen Strahlen eine zur Zündung der Lampe hinreichende Menge von Elektronen auslösen, während die gelben und roten Strahlen dies nicht tun.

Erwähnt sei noch folgende beobachtete Tatsache. Die Zündung der Glimmlampe erfolgte nur, wenn, wie oben beschrieben, zunächst die Bogenlampe eingeschaltet und dann erst die Spannung an die Glimmlampe gelegt wurde. Die dazwischen liegende Zeit konnte sehr kurz sein. Eine Mindestdauer derselben war nicht festzustellen. Kehrte man jedoch die Reihenfolge des Vorgehens um, so trat eine Zündung niemals ein. Auf eine Erklärung dieser Tatsache soll an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1925.

(Eingegangen 12. Februar 1925.)

1) Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 1922, S. 165.

Die *s*-Terme.

Von Felix Joachim v. Wiśniewski.

Hier werde ich zu zeigen versuchen, daß man für Elemente der ersten, zweiten, dritten und achten Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente, dem Energieniveau E_s, welcher dem Terme *s* des Bogenspektrums oder Funkenspektrums dieser Elemente entspricht, folgende Gestalt zuschreiben kann:

$$E_s = -\frac{N \cdot h}{[n + \beta + \sigma p]^2},$$

wo $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ ist und σ_p den Korrektionsterm der Spektralterme p bezeichnet.

β eine Konstante ist, die gemein sein soll für alle Elemente derselben Vertikalreihe des periodischen Systems. Für verschiedene Vertikalreihen die Konstante β verschiedene Werte haben soll.

N und h bezeichnen die Rydbergsche und die Plancksche Konstante.

Daß die Behauptung relativ der Konstante β wirklich erfüllt ist, erhellt aus den unten stehenden Tabellen, wo das Prüfungsmaterial zusammengestellt ist.

Erste Vertikalreihe ($n = 1$).

Bogenspektrum.

Element	$\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}}} = n + \beta_I + \sigma_p$	σ_p	$n + \beta_I$	β_I
Na	1,624	0,119	1,50	0,50
K	1,81	0,29	1,52	0,52
Rb	1,80	0,32	1,48	0,48
Ce	1,848	0,335	1,515	0,513

Zweite Vertikalreihe ($n = 1$).

Bogenspektrum.

Element	$\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}}} = n + \beta_{II} + \sigma_p$	σ_p	$n + \beta$	β
		a)		
Mg	1,319	— 0,372	1,691	0,691
Ca	1,50	— 0,184	1,684	0,684
Sr	1,542	— 0,132	1,674	0,674
Ba	1,613	— 0,07	1,683	0,683
		b)		
Zn	1,203	— 0,407	1,61	0,61
Cd	1,228	— 0,384	1,612	0,612
Hg	1,142	— 0,460	1,602	0,602

Funkenspektrum ($n = 1$).

Element	$\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}}} = n + \beta + \sigma_p$	σ_p	$n + \beta$	β
Mg_I	1,902	0,269	1,633	0,633
Ca_I	2,14	0,496	1,644	0,644
Sr_I	2,220	0,594	1,626	0,626
Ba_I	2,332	0,696	1,636	0,636

Dritte Vertikalreihe ($n = 2$).

Bogenspektrum.

Element	$\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}}} = n + \beta + \sigma_p$	σ_p	$n + \beta$	β
Al	2,187	— 0,493	2,68	0,68
Ga	2,156	— 0,495	2,65	0,65
In	2,218	— 0,467	2,685	0,685
Th	2,196	— 0,508	2,704	0,704

Achte Vertikalreihe ($n=1$).

Element	$\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}}} = n+\beta+\sigma_p$	σ_p	$n+\beta$	β
He	0,7298	0,065	0,6648	— 0,3352
Ne	0,793	0,106	0,687	— 0,313

Die Korrektionsterme σ_p der Spektralterme p sind nach der Formel

$$2+\sigma_p=\sqrt{\frac{13{,}53}{V_{ion}-V_{Res}}}$$

berechnet, wo V_{ion} die Ionisationsspannung und V_{Res} die Resonanzspannung bezeichnen. Nur im Falle, für welche die Ionisation sowie Resonanzspannungen nicht besimmt sind, σ_p und $(n+\beta+\sigma_p)$ aus den Werten der Spektralterme berechnet sind.

Die numerischen Daten sind der „Konstanten der Atomphysik" von W. A. Roth und K. Scheel entnommen.

Wie man aus dieser Zusammenstellung schließen kann, ist die Konstanz von β für die Elemente jeder Vertikalreihe erfüllt, da die Abweichungen von Element zu Element sehr klein sind.

Im Mittel kann man der Konstanten β für jede der betrachteten Vertikalreihen folgende Werte zuschreiben:

Vertikalreihen.

	erste	zweite			dritte	achte
		Bogenspektrum		Funkenspektrum		
		a)	b)			
β	0,50	0,682	0,608	0,634	0,679	— 0,324

Da man das Energieniveau E_s auch in folgender Weise schreiben kann

$$E_s=-\frac{N\cdot h}{(n+\sigma_s)^2}\quad (n=1,2\ldots),$$

wo σ_s der Korrektionsterm der Spektralterme s ist, so haben wir für σ_s folgenden Ausdruck

$$\sigma_s=\beta+\sigma_p,$$

woraus folgt, daß die Differenz $(\sigma_s-\sigma_p)$ der s- und p-Korrektionsterme für die Elemente jeder Vertikalreihe konstant ist.

(Eingegangen 4. Februar 1925.)

Über ein Nomogramm zur Darstellung der Längen- und Zeitenverhältnisse in der speziellen Relativitätstheorie.

Von J. Dejmek.

Die vorliegende Mitteilung hat den Zweck, zu zeigen, wie die Nomographie[1]), die sich in letzter Zeit als selbständige Disziplin der angewandten Mathematik entwickelt hat, zur graphischen Darstellung der Längen- und Zeitenverhältnisse in der speziellen Relativitätstheorie verwendet werden kann. Es wird dabei eine Superposition zweier Netznomogramme[2]) verwendet, die dadurch miteinander zusammenhängen, daß die Parameter der superponierten Kurvenscharen aus einer Transformation hervorgehen.

1. Vorbemerkung. Es sei durch

$$F(z_1,z_2,z_3)=0$$

eine funktionale Beziehung zwischen den drei Veränderlichen z_1, z_2, z_3 gegeben. $\bar z_1, \bar z_2, \bar z_3$ sei ein zweites System dreier Veränderlichen. Der Übergang von den Veränderlichen z zu $\bar z$ werde vermittelt durch die Relationen

$$z_i=f_i(\bar z_1,\bar z_2,\bar z_3)\qquad (i=1,2,3). \qquad (a)$$

Für $F_{123}=0$ sei eine Disjunktion der Variablen gefunden, dargestellt durch die Gleichungen

$$z_i=\varphi_i(x,y). \qquad (b)$$

Vermöge der Transformation (a) gehe $F_{123}=0$ über in $G(\bar z_1,\bar z_2,\bar z_3)=0$. Mit (a) und (b) hat man nun gleichzeitig eine Disjunktion für $G_{123}=0$ gegeben. Denn aus

$$z_i=f_i(\bar z_1,\bar z_2,\bar z_3)=\varphi_i(x,y)$$

folgt durch Auflösen der Gleichung nach $\bar z_i$

$$\bar z_i=\psi_i(x,y)\qquad (i=1,2,3), \qquad (c)$$

welche drei Gleichungen eine Disjunktion der Variablen für $G_{123}=0$ darstellen. Dieses Einbeziehen der Transformation (a) in die Disjunktion der Variablen erlangt eine gewisse Bedeutung in dem Falle, wo $F_{123}=0$ gegenüber der Transformation (a) invariant ist, d. h. $F(z_1,z_2,z_3)=F(\bar z_1,\bar z_2,\bar z_3)=0$ wird. Man

1) M. d'Ocagne, Traité de Nomographie, 2. Aufl., Paris 1921 u. R. Soreau, Nomographie ou Traité des Abaques. 2 Bde; Paris 1921.

2) d'Ocagne hat für Netznomogramm die Bezeichnung abaque a entrecroisement.

könnte in diesem Falle $z_i = \varphi_i(x, y) = \bar{z}_i$ wählen, was einer Deckung der Nomogramme für $F(z_1, z_2, z_3) = 0$ und $F(\bar{z}_1, \bar{z}_2, \bar{z}_3) = 0$ gleichkommt. Wir beschränken aber die Freiheit in der Disjunktion der Variablen, indem wir eine Transformation mit in sie einbeziehen und es ergeben sich damit — und das ist wesentlich — zwei sich nicht deckende Nomogramme, welche jene Transformation implizite enthalten. Die beiden Nomogramme hängen derart zusammen, daß je zwei entsprechende Kurvenscharen $z_i = \varphi_i(x, y)$ und $\bar{z}_i = \psi_i(x, y)$ dadurch auseinander hervorgehen, daß die Parameter der Kurvenscharen der Transformation (a) unterworfen wurden.

2. Das Nomogramm. Indem wir uns nach dieser Vorbemerkung unserer eigentlichen nomographischen Darstellung zuwenden, bezeichnen wir mit den Wertequadrupeln z_1, z_2, z_3, t und $\bar{z}_1, \bar{z}_2, \bar{z}_3, \bar{t}$ Ort und Zeit eines Ereignisses in zwei Systemen K und $\bar{K}$, die sich mit der Geschwindigkeit v relativ zueinander bewegen. Die z_1-Achse und die $\bar{z}_1$-Achse mögen zusammenfallen, die z_2- und z_3-Achsen paarweise parallel sein. Dann wird der Übergang von dem einen System auf das andere vermittelt durch die Gleichungen der speziellen Lorentz-Transformation, die wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} z_1 &= \beta(\bar{z}_1 + \alpha c\bar{t}), \quad ct = \beta(c\bar{t} + \alpha\bar{z}_1), \\ z_2 &= \bar{z}_2, z_3 = \bar{z}_3; \quad \alpha = \frac{v}{c}, \quad \beta = 1 : \sqrt{1 - \alpha^2}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Sie läßt die indefinite quadratische Form $z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 - c^2t^2$ invariant. Die Gleichung

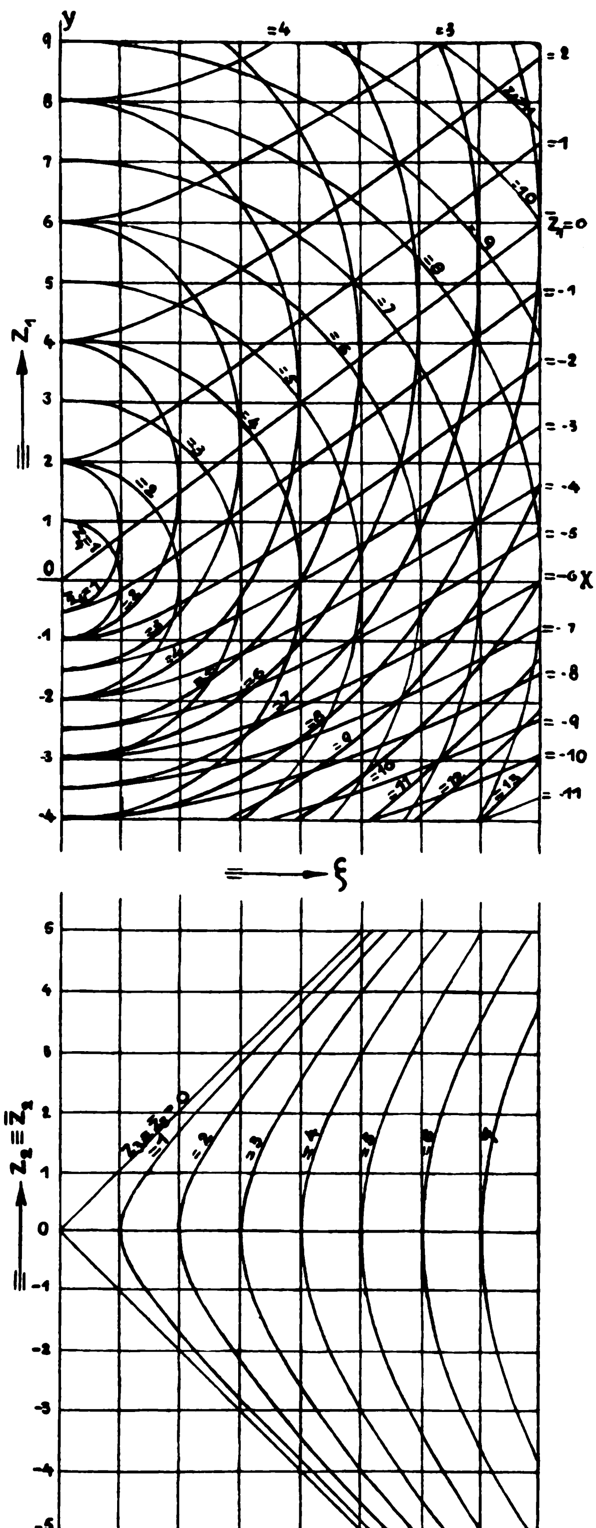
$$z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 - c^2t^2 = 0 \qquad (2)$$

wird durch die Lorentz-Transformation in die Gleichung

$$\bar{z}_1^2 + \bar{z}_2^2 + \bar{z}_3^2 - c^2\bar{t}^2 = 0 \qquad (3)$$

übergeführt. Gleichungen (2) und (3) sind der Ausdruck für die Lichtausbreitung in beiden Systemen.

Für unsere nomographische Darstellung erachten wir die Gleichungen (2) und (3) als Gleichungen zwischen vier Variablen. Es ist in vielen Fällen möglich, eine Gleichung mit vier Variablen $F(z_1, z_2, z_3, z_4) = 0$ in zwei Gleichungen mit drei Variablen $F_1(z_1, z_2, \zeta) = 0$ und $F_2(z_3, z_4, \zeta) = 0$ zu zerspalten, wenn man eine Hilfsvariable ζ einführt. Eine Elimination von ζ aus $F_1 = 0$ und $F_2 = 0$ muß auf die Gleichung $F = 0$ zurückführen. Diesem Verfahren entspricht in der nomographischen Darstellung eine Verkoppelung zweier Netzmonogramme durch eine beiden gemeinsame Schar ζ. Die Schar ζ kann beliebig gewählt werden und unbeziffert bleiben. Überdies kann



Nomogramm zur Darstellung der Längen- und Zeitverhältnisse $\alpha = \frac{3}{5}$, $\beta = \frac{5}{4}$

Fig. 1.

in jedem Teilnomogramm eine Schar beliebig gewählt werden, etwa reguläre Geradenscharen (vgl. Fig. 1).

Wir führen die „Lichtwege“ $ct = z_4$ und $c\bar{t} = \bar{z}_4$ ein und zerfällen die Gleichung (2) durch Einführung der Hilfsveränderlichen ζ in die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} z_1^2 - z_4^2 + \zeta^2 = 0, \\ z_2^2 + z_3^2 - \zeta^2 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Für die erste der Gleichung (4) wählen wir die Disjunktion der Variablen

$$\zeta = x, \ z_1 = y, \ \text{damit} \ x^2 + y^2 = z_4^2, \qquad (5)$$

für die zweite

$$\zeta = x, \ z_2 = y, \ \text{damit} \ x^2 - y^2 = z_3^2. \qquad (5\text{a})$$

Dadurch entstehen die beiden Teilnomogramme, die in Fig. 2 in dünner Strichstärke

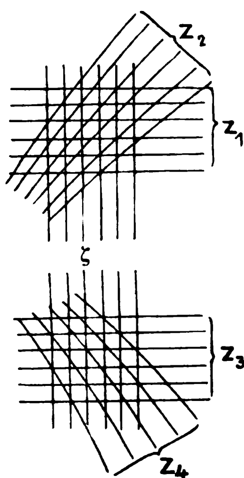


Fig. 2.

gezeichnet sind. Das Nomogramm für die Gleichung (3) würde sich bei derselben Disjunktion mit dem der Gleichung (2) decken und wir hätten nur nötig, die Bezeichnungen der einzelnen Kurvenscharen zu ergänzen. Unserer Vorbemerkung in 1. gemäß setzen wir aber

$$\beta(\bar{z}_1 + \alpha\bar{z}_4) = y, \ \beta(\bar{z}_4 + \alpha\bar{z}_1) = \sqrt{x^2 + y^2}, \ \zeta = x$$

für die obere Teiltafel und

$$\bar{z}_2 = y, \quad \bar{z}_3 = \sqrt{x^2 - y^2}, \quad \zeta = x$$

für die untere Teiltafel.

Aus einer einfachen Rechnung folgt dann für das Nomogramm der Gleichung (3) die Disjunktion der Variablen

$$\left.\begin{aligned} \bar{z}_1 &= \beta(y - \alpha\sqrt{x^2 + y^2}), \\ \bar{z}_4 &= \beta(\sqrt{x^2 + y^2} - \alpha y), \quad \zeta = x \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

für die obere Teiltafel und

$$\bar{z}_2 = y, \quad \bar{z}_3 = \sqrt{x^2 - y^2}, \quad \zeta - x \qquad (6\text{a})$$

für die untere Teiltafel. Beide durch die Disjunktionen (5), (5a) und (6), (6a) entstandenen Nomogramme sind in Fig. 2 superponiert. Die unteren Teiltafeln decken sich und man hat nur die Bezeichnung der einzelnen Kurvenscharen zu ergänzen. Wir schreiben noch die Gleichung (6) in der Form

$$\left.\begin{aligned} \alpha^2\beta^2 x^2 - y^2 + 2\beta\bar{z}_1 y - \bar{z}_1^2 = 0 \\ \beta^2 x^2 + y^2 - 2\alpha\beta\bar{z}_4 y - \bar{z}_4^2 = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (6^*)$$

und erkennen in ihnen Gleichungen für Ellipsen- und Hyperbelscharen. Die Mittelpunkte der einzelnen Ellipsen und Hyperbeln liegen auf der y-Achse.

3. Anwendung des Nomogramms. In Fig. 2 ist ein Nomogramm für den speziellen Fall gezeichnet: $v = 180\,000$ km/sec^{-1} damit, wenn $c = 300\,000$ km/sec^{-1}, $\alpha = \frac{3}{5}$, $\beta = \frac{5}{4}$. Als Längeneinheit wurden 300000 km gewählt, so daß die Bezifferungen der Kurvenscharen für z_4 bzw. $\bar{z}_4$ unmittelbar Sekunden anzeigen.

Das Nomogramm gestattet nun die verschiedenen bekannten Erscheinungen zu überblicken. In der Ebene, in der $z = \varphi(x, y)$ durch eine Kurvenschar dargestellt wird, gehört zu jedem Punkt mit den Koordinaten x, y eine durch ihn gehende Kurve mit der Bezifferung z. Diese Bemerkung verwenden wir, um die Längenverhältnisse und Uhrenstellungen in beiden Systemen angeben zu können. Geht durch einen Punkt des Nomogramms mit den Koordinaten x, y ein Kreis mit der Bezifferung z_4, so geht durch denselben Punkt der superponierten Nomogrammebene eine Ellipse mit der Bezifferung $\bar{z}_4$ ($\bar{z}_4 \mp z_4$). Man zeigt damit die bekannte Gangverlangsamung der bewegten Uhr gegenüber der ruhenden. Ebenso leicht übersieht man die Längenkontraktion. Unmittelbar überblickt man, daß zwei Ereignisse, welche in einem System gleichzeitig sind (im Nomogramm etwa auf einem Kreise liegen), im andern, relativ zu diesem System, bewegten Systeme, nicht mehr als gleichzeitig erscheinen, (d. h. im superponierten Nomogramm auf zwei verschiedenen Ellipsen liegen).

Brünn, Januar 1925.

(Eingegangen 27. Januar 1925.)

Neue Auswertung der Aufzeichnungen der Erdbebenwellen infolge der Explosion von Oppau.

Von B. Gutenberg.

Eine außergewöhnliche Gelegenheit zur Bestimmung der Geschwindigkeiten v_0 longitudinaler und $\mathfrak{v}_0$ transversaler Erdbebenwellen in den

Station	Δ km	Eintrittszeit von $\overline{P}$	$\overline{S}$	S_1S	Weitere Einsätze	Differenz bei $\overline{P}$	$\overline{S}$	S_1S
Heidelberg .	25 1/2	$32^m\ 17^s$	$32^m\ 20^s$	$32^m\ 49^s$	$32^m\ 35^s$, $33^m\ 28^s$	-1^s	-1^s	$+1^s$
Jugenheim . .	31	32 19	32 21	—	32 43, 33 41	0	$-1\frac{1}{2}$	—
Durlach 1) . .	58	—	—	26^s 1)	4, 43	—	—	-1^s
Feldberg 2) .	78	32 28	32 40	32 51	33 02, 20^s, 39^s, 59^s	+1	+3	+3
Hohenheim .	117	32 34	32 50	33 04?	32 54, $33^m\ 13^s$?, 15^s?	+1	+3	+2?
Straßburg . .	111	32 34	32 50	33 04?	33 12?, 25^s?, $34^m\ 13^s$	0	+1	+2?
Nördlingen .	189	32 46 1/2	—	33 20?	32 57, $33^m\ 05^s$, 26^s, 41^s	+1	—	0?
Ravensburg .	230	32 55	33 25	—	33 17, 42^s, 49^s?, $34^m\ 20^s$	0	$+1\frac{1}{2}$	—
Zürich	239	32 56	33 28	—	33 50, $34^m\ 13^s$?	0	$+1\frac{1}{2}$	—
Göttingen 3) .	262	{ 32 58? 33 00?	—	—	33 15, 43^s	{ −2? 0?	—	—
München . .	307	33 08 4)	33 44?	—	33 40, 59^s, $34^m\ 04^s$, 28^s, 51^s	0	−3?	—
De Bilt . . .	364	33 19	—	34 09	33 32?, $34^m\ 29^s$?	$+\frac{1}{2}$	—	$+\frac{1}{2}$

1) Ohne Zeitmarken. Angaben relativ zu $\overline{P}$. 2) Sicherheit der Zeitkorrektion $\pm 2^s$. 3) Aufzeichnung sehr fein, stellenweise Lücken. 4) $\overline{P}$ liegt vielleicht bis zu 2 Sek. früher; der erste erkennbare Einsatz liegt unmittelbar hinter einer Minutenlücke.

obersten Erdschichten bieten die Aufzeichnungen der Explosion von Oppau am 21. September 1921, $7\frac{1}{2}^h$, da wir in diesem Falle die Herdkoordinaten ($\varphi = 49^0\,31'\,9''$, $\lambda = 8^0\,25'\,7\frac{1}{2}''$ nach C. Zeißig) genau kennen und der Herd in der Erdoberfläche liegt. Nachdem bereits mehrfach einzelne Einsätze benutzt wurden, sollen im folgenden nach neuen Ausmessungen aller verfügbaren Diagramme bzw. Kopien die Wellengeschwindigkeiten abgeleitet werden. In der Tabelle sind zunächst die Entfernungen Δ und die Eintrittszeiten $\overline{P}$ des ersten Einsatzes angegeben. Die Genauigkeit dürfte bei $\overline{P}$, abgesehen von 2), 3) und 4), $\pm 1^s$ betragen. Theoretisch müssen diese Einsätze auf einer schwach gegen die Zeitachse gekrümmten Kurve liegen (auch bei konstanter Geschwindigkeit im Erdinnern!), die in nächster Herdnähe angenähert die Form besitzt:

$$t = O + \frac{\Delta}{v_0} - \alpha \Delta^2.$$

Hierin sind O die Explosionszeit, t die Eintrittszeit von $\overline{P}$ in der Entfernung Δ, und α eine Konstante, die von der Änderung der Wellengeschwindigkeit in der Erdkruste abhängt. Es ergibt sich (bei Weglassen von 2), 3) und 4)):

$$O = 7^h\,32^m\,13{,}1^s \pm 0{,}4^s \text{ m. F.},$$
$$v_0 = 5{,}54 \pm 0{,}20 \text{ m. F. km/sec},$$
$$\alpha = 0{,}00000 \pm 0{,}00002 \text{ m. F.}$$

Zum Vergleich der übrigen Einsätze kann man nun die Laufzeitkurven benutzen, die A. Mohorovičić, der unsere Kenntnis über die Wellengeschwindigkeiten in den obersten Erdschichten in erster Linie erweitert hat, für die Herdtiefe 0 (und andere Herdtiefen) berechnet hat, leider aber bisher nur in wenigen Exemplaren handschriftlich vervielfältigen konnte. Für die Überlassung eines Exemplars sei ihm auch an dieser Stelle gedankt. Außer der direkten Transversalwelle $\overline{S}$ kommen bei den geringen Herddistanzen und Intensitäten nur Wellen in Frage, die an einer Unstetigkeitsfläche in 57 km Tiefe reflektiert wurden, und zwar scheint neben der Welle S_1S, die vor und nach der Reflexion transversal verlief, auch die Welle P_1S (mit einem longitudinalen, einem transversalen Teil) feststellbar zu sein, doch fehlen für letztere Laufzeitkurven. In der Tabelle sind nach $\overline{P}$ die Einsatzzeiten der direkten Transversalwelle $\overline{S}$, dann diejenigen der in 57 km Tiefe reflektierten Transversalwelle S_1S, ferner weitere Einsätze eingetragen, die zum Teil von anderen reflektierten Wellen herrühren. In den 3 letzten Spalten finden sich die Differenzen der drei zuerst stehenden Wellen gegenüber den von A. Mohorovičić berechneten Werten für die Herdtiefe 0. Während die Einsatzzeiten von $\overline{P}$ innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmen, trafen die beiden Transversalwellen etwas zu spät ein; ein Teil der Differenz ist natürlich durch die bei späteren Diagrammeinsätzen verringerte Sicherheit der Feststellung des Beginnes der betreffenden Wellengruppe zu setzen. An Stelle der Transversalwellengeschwindigkeit $\mathfrak{v}_0 = 3{,}25$ km/sec bei Mohorovičić ist vielleicht besser $\mathfrak{v}_0 = 3{,}20$ km/sec zu setzen; dann werden die Abweichungen in Zürich und Ravensburg bei $\overline{S}$ zu 0. Jedenfalls ist $v_0 = 5{,}55 \pm 0{,}05$ km/sec (Fehler geschätzt) $\mathfrak{v}_0 = 3{,}20 \pm 0{,}05$ km/sec bei Zugrundelegung aller ausführlichen Bebenbearbeitungen für Mitteleuropa.

Aus der Geradlinigkeit der Kurven (vgl. α) ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Wellen mit der Tiefe nicht viel zunehmen kann. Für $\alpha = 0{,}00002$ wäre in 57 km Tiefe v jedenfalls unter 6,0 km/sec. Als wahrscheinlichste Werte dürften aus allen Untersuchungen folgen:

$$v_{57} = 5{,}7 \pm 0{,}2 \text{ km/sec}, \quad \mathfrak{v}_{57} = 3\tfrac{1}{3} \pm 0{,}2 \text{ km/sec}.$$

Unterhalb 57 km springt dann[1] v auf

$$8{,}0 \pm 0{,}2 \text{ km/sec}, \quad \mathfrak{v} \text{ auf } 4{,}3 \pm 0{,}2 \text{ km/sec}.$$

Unter Berücksichtigung der für Europa bekannten Oberflächendichte $\delta_0 = 2{,}75$ lassen sich nun die Koeffizienten k und μ der Inkompressibilität bzw. Righeit (Torsionsmodul) berechnen. Es ist

$$k = \delta\,(v^2 - \tfrac{4}{3}\mathfrak{v}^2) \qquad \mu = \delta\,\mathfrak{v}^2.$$

Für die Erdoberfläche ist demnach $k_0 = 4\frac{3}{4}$ bis $5 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm², $\mu_0 = 3 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm²,

in 57 km Tiefe
$k_{57} = 5\frac{1}{2}\,(\pm \text{ca. } \frac{1}{2}) \cdot 10^{11}$; $\mu_{57} = 3\frac{1}{4} \cdot 10^{11}$ Dyn/cm².

Aus k läßt sich nun auch die Dichtezunahme δ^* in Proz. der Dichte pro 10 km Tiefenzunahme berechnen. Ist p_{10} der Druck in 10 km Tiefe, so ist (in C.G.S.)

$$\delta^* = \frac{100\,p_{10}}{k}, \quad p_{10} = \delta \cdot 0{,}981 \cdot 10^9 \text{ Dyn/cm}^2,$$

$$\delta^* = \text{ca. } \frac{\delta}{k} \cdot 10^{11} \text{ Proz. [C.G.S.]}.$$

Es ergibt sich unter Einsetzen der Werte für δ und k, daß in den obersten Schichten in Europa die Dichte um etwa 0,6 Proz. pro 10 km zunimmt (d. h. um 0,07 pro 40 km), falls keine Materialänderung eintritt und die Wirkung der Temperaturzunahme unberücksichtigt bleibt.

Zum Vergleiche dieser Werte mit den an solchen Gesteinen gefundenen, die am Aufbau der obersten Erdschichten besonders beteiligt sind, sei erwähnt, daß bei Laboratoriumsversuchen für

Quarz $\begin{cases} \delta = 2{,}6 - 2{,}7 & k_0 = (3{,}0 \text{ bis } 3{,}7) \cdot 10^{11} \\ k_{10000} = 4{,}3 \cdot 10^{11} & \mu = (2\frac{1}{2} \text{ bis } 3) \cdot 10^{11} \end{cases}$

Granit $\begin{cases} \delta = 2\frac{1}{2} - 3 & k_0 = 4{,}5 \cdot 10^{11} \\ & k_{10000} = 5{,}4 \cdot 10^{11} \end{cases}$

gefunden wurde. Die Werte k_{10000} gelten für einen Druck von 10000 Bar (1 Bar = 10^6 Dyn/cm²) nach E. D. Williamson[2]) entsprechend einer Tiefe von etwa 36 km im Erdinnern. Die Werte für Granit stimmen recht befriedigend mit den von uns aus den Erdbebenwellengeschwindigkeiten gefundenen überein.

1) Vgl. z. B. Physik. Zeitschr. **24**, 296, 1923.
2) E. D. Williamson, Journ. Franklin Inst. **193**, 491—513, 1922.

Darmstadt, 19. Januar 1925.

(Eingegangen 20. Januar 1925.)

Über den Zusammenhang zwischen Thermokräften und Raumgitter bei reinem Eisen.

(Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 8. Febr. 1925.)

Von A. Goetz.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung[1]) über das thermoelektrische Verhalten des reinen Eisens bei seinen Umwandlungspunkten stellte der Verfasser fest, daß die von Burgess[2]) gemessene Diskontinuität der Peltierwärme und damit von d (Thermokraft)/dT beim A_3-Punkt in der gleichen Weise nur spiegelbildlich beim A_4-Punkt wiederzufinden ist. Durch geeignete Versuchanordnung war es damals möglich, die verschiedenen Eisenmodifikationen direkt einander gegenüberzustellen. Es ergab sich dabei, daß das flächenzentrierte Eisen thermoelektrisch negativ gegenüber dem raumzentrierten ist, gleichgültig, welche körperzentrierte Modifikation (α/β oder δ-Eisen) dem γ-Eisen gegenüberstand.

Nach unserer bisherigen Kenntnis bietet sich im reinen Eisen die einzig vorhandene Möglichkeit, leitungs-, insbesondere thermoelektrische Vorgänge in ihrer Abhängigkeit von der Gitterstruktur zu untersuchen, da man durch die spiegelbildlichen Umwandlungen bei A_3 und A_4 den Einfluß der Umlagerung von dem der Temperatur auf diese Vorgänge zu trennen vermag. — Was bedeutet nun der Befund: „Das flächenzentrierte Gitter des Eisens ist thermoelektrisch negativ gegenüber dem körperzentrierten"? — Ohne sich für eine der bisherigen Hypothesen über den Mechanismus der Thermokräfte entscheiden zu wollen, kann als Tatsache hingestellt werden, daß aus einem vorläufig noch unbekannten Grunde der Übertritt von Elektronen an der heißen Lötstelle leichter von der positiven Komponente des Thermoelementes in die negative erfolgen muß als umgekehrt. Die hierdurch bedingte Verarmung an der alten Lötstelle der positiven Komponente und die Anreicherung an der negativen ist die Ursache der Potentialdifferenz. So kann man auch für den vorliegenden Fall sagen, daß unter gleichen sonstigen Verhältnissen (gleiche Atome, Energieinhalte usw.) und gleichem Temperaturintervall zwischen kalter und warmer Lötstelle die sich ergebende Thermokraft proportional ist der „Aufnahmefähigkeit" der negativen Komponente. —

Dieser Fall ist aber bei allotropen Modifikationen direkt nicht zu verwirklichen. Be-

1) Goetz, Phys. Zeitschr. **25**, 562, 1924 und Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 524, 1924.
2) Burgess, Bull. Bur. of Stand. **14**, 15, 1918.

kanntlich[1]) darf aus thermodynamischen Gründen zwischen zwei allotropen Modifikationen im Temperaturgleichgewicht kein Potential auftreten eine Diskontinuität darf sich nur auf den Differentialquotienten erstrecken. Extrapoliert man aber den Verlauf der Thermokraft der einen Modifikation über ihren Umwandlungspunkt (T_0) hinaus und vergleicht die sich so ergebende Spannung bei der Temperatur $T = T_0 + t$ mit derjenigen, welche die bei T existierende Modifikation z. B. gegen ein neutrales Metall besitzt, so müssen sich die Spannungen wie die „Aufnahmefähigkeiten" verhalten. — Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Sinn in diesem einfachsten Fall die „Aufnahmefähigkeit" nur durch die Gitterstruktur bedingt ist. In der zitierten Arbeit wurde ein Zusammenhang mit der Dichte im Sinne des spez. Gewichtes postuliert. Diese Auffassung ist ebenso wie die dort aufgeführte Dichtebestimmung aus Atomzahl im Elementarwürfel und dessen Inhalt unrichtig. Es wurde nämlich der Schluß gezogen, daß das flächenzentrierte Gitter weniger dicht sei als das raumzentrierte. Die fortgesetzte Untersuchung ergab aber eine erhebliche Kontraktion bei A_3, welche auch aus den von Westgren und Phragmén[2]) röntgenographisch festgestellten Kantenlängen der Elementarkuben hervorgeht[3]) Die ausgezogene Kurve in Fig. 1 stellt die Längenänderung, die gestrichelte den spezifischen Widerstand als Funktion der Temperatur dar. Die Größe der kubischen Kontraktion beträgt etwa 1,2 Proz. —

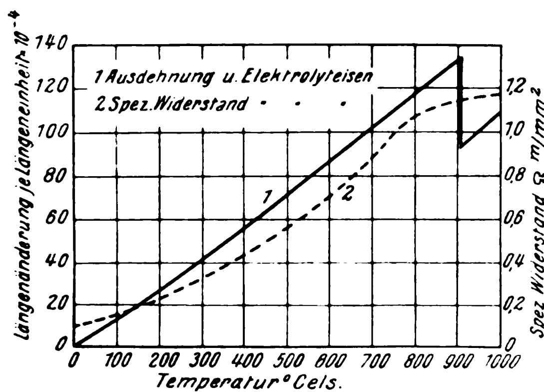


Fig. 1.

Aus den Gitterkonstanten ergibt sich die Vergrößerung der Dichte folgendermaßen: Es gehören zu dem Elementarbereich des raumzentrierten Kubus: 8/8 + 1 Atom, d. h. zwei Atome, zum Bereich des flächenzentrierten Kubus: 8/8 + 6/2 Atome, d. h. vier Atome. Nach Westgren und Phragmén (l. c.) und Ewald[1]) ist die Kantenlänge bei 900° C = 2,90 Å für das raumzentrierte und 3,59 Å für das flächenzentrierte Eisen. Die entsprechenden Inhalte sind also 24,39 Å³ bzw. 46,26 Å³. Da sich nun die doppelte Zahl Atome auf nicht ganz den doppelten Flächeninhalt verteilt, so ist die Kontraktion qualitativ gedeutet. (Hiernach dürfte die Kontraktion aber nur 0,63 Proz. betragen.) —

Wenn nun trotz größerer Dichte die „Aufnahmefähigkeit" für Elektronen bei γ-Eisen kleiner ist, so muß diese Eigenschaft von anderen Bedingungen abhängen. — Im Folgenden soll daher eine Deutung dieses Befundes gebracht werden, deren Rechtfertigung in einer unerwartet guten quantitativen Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Röntgendiagramme und den thermoelektrischen Messungen einerseits und in qualitativer Hinsicht mit den Dilatationsmessungen und Kompressionsmessungen andererseits besteht. Die Betrachtung schließt sich an eine Bemerkung von Bohr[2]), nach welcher für den Verlauf der thermoelektrischen Vorgänge die Variationen der Kraftfelder der Atome maßgebend sind. (Von derselben Bemerkung ausgehend sind bekanntlich die thermoelektrischen Theorien von Borelius[3]) insbesondere für den Thomsoneffekt entstanden.)

Es sei nun angenommen, daß im kubischen Gitter das Kraftfeld eines Atoms Kugelform habe, d. h. daß der geometrische Ort für Punkte gleichen elektrodynamischen Potentials (z. B. die Umkehrpunkte des um seinen Ort im Gitter schwingenden Atoms) eine Kugelschale sei, deren Mittelpunkt der entsprechende Gitterpunkt ist. Im Elementarbereich wird so ein gewisser Raum von solchen kugelförmigen Kraftfeldern ausgefüllt, die den Eintritt der Elektronen beeinflussen. Diese Eintrittsstörung ist also groß in dem von Kraftfeldern erfüllten Raum, gering in dem übrigbleibenden Raum. Es sei hierbei bemerkt, daß diese Darstellung nur eine grobe Annäherung für den örtlichen Verlauf der Wahrscheinlichkeit des Elektroneneintritts ist, daß die Kugelschale um das Atom nur den Ausdruck für einen Schwellenwert der vom Atom ausgehenden Störkräfte bedeutet. — Dieser von Kraftfeldern nicht erfüllte Raum

1) z. B. Tamann, Metallographie, Leipzig 1923, S. 62.
2) Westgren und Phragmén. Zeitschr. f. Phys. Chem. 102, 1, 1922.
3) Fast gleichzeitig wurde ich von Herrn Stäblein-Essen auf diese Unrichtigkeit liebenswürdigerweise aufmerksam gemacht, bei welcher Gelegenheit er mir das Diagramm (Fig. 1) zur Verfügung stellte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

1) Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin, 1923, S. 295.
2) N. Bohr, Diss. Kopenhagen, 1911.
3) Borelius, Ann. d. Phys. 57, 231, 1918 u. An.

im Elementarbereich werde nun als Maß für die „Aufnahmefähigkeit" genommen und hierdurch die Größe des negativen thermoelektrischen Potentials bestimmt. Da sich der „freie Raum" im Elementarbereich aus der Differenz des Inhaltes des Elementarkubus und der Summen der zum Elementarbereich gehörigen Kraftfeldinhalte ergibt, so erfordert die Berechnung dieser Differenz eine Annahme über die Größen der Kugelradien in beiden Modifikationen. Da nach der oben gegebenen Definition der Kugeln, deren Radien nur ein Maß für die Größe von Schwellenwerten der störenden Kraftfelder bedeuten, über deren Größe nichts bekannt ist, so kann ohne Willkür keine Aussage gemacht werden. Plausibel könnte allerdings die Annahme dargestellt werden, daß diese Radien eine vor allen sonst denkbaren Größen ausgezeichnete Ausdehnung haben: die Hälfte des kleinsten im Gitter jeweils möglichen Atomabstandes. Für diesen Fall würden sich die Kugeln in genau symmetrisch zueinander liegenden Punkten berühren, während ein Überschneiden der Kraftfelder der einzelnen Atome unwahrscheinlich erscheint.

Von dieser Annahme soll aber vorläufig abgesehen und die Berechnung für alle möglichen Größen der Radien durchgeführt werden. — Der kleinste Atomabstand beim raum- und flächenzentrierten Gitter errechnet sich, wie folgt: Bedeuten a_r und a_f die entsprechenden Kantenlängen (s. o.) der Kuben, so ist bei 900° der kleinste Atomabstand

raumzentriert:

$$0{,}5 \cdot a_r \cdot \sqrt{3} = 2{,}90/2 \cdot 1{,}732 = 2{,}512\ \text{Å}$$

flächenzentriert:

$$0{,}5 \cdot a_f \cdot \sqrt{2} = 3{,}59/2 \cdot 1{,}414 = 2{,}539\ \text{Å}.$$

Hieraus ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß der kleinste Atomabstand in beiden Modifikationen bei der gleichen Temperatur bis 1,04 Proz. derselbe ist, obgleich die Meßgenauigkeit der Röntgendiagramme etwa 1,8 Proz. beträgt. Es liegt daher die Annahme nahe, daß bei der Umwandlung der kleinste Atomabstand derselbe bleibt. Für die hier gebrauchte Vorstellung heißt das, daß die Größe der Kraftfelder dieselbe geblieben ist, die Kugeln also gleiche Radien haben. Trotzdem soll aber bei der Berechnung der Kugelinhalte dieser kleine Unterschied in Rechnung gesetzt werden. —

Die Änderung des freien Raumes beim Übergang vom raumzentrierten Gitter in das flächenzentrierte ergibt sich im Sinne des oben Gesagten durch:

$$\alpha = (\Phi - P)/P \qquad (1)$$

wo Φ den „freien Raum" im flächenzentrierten, P den im körperzentrierten bedeutet. Ist F die Kantenlänge des flächenzentrierten, R die des raumzentrierten Eisengitters bei 900° C und c eine Konstante, welche angibt, um wieviel größer oder kleiner der Radius der Kraftfelder ist als die Hälfte des jeweils möglichen kleinsten Atomabstandes, so ergibt sich:

$$\Phi = F^3 - 4 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (c \cdot F/4 \cdot \sqrt{2})^3 \qquad (2a)$$

$$P = R^3 - 2 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (c \cdot R/4 \cdot \sqrt{3})^3. \qquad (2b)$$

Das ergibt in (1) eingesetzt:

$$\alpha = \frac{F^3 - \pi/12 \cdot (c^3 F^3 \cdot \sqrt{2})}{R^3 - \pi/8 \cdot (c^3 R^3 \cdot \sqrt{3})} - 1 \qquad (3)$$

oder einfacher:

$$\alpha = \frac{F^3 (1 - c^3 \pi/4{,}244)}{R^3 (1 - c^3 \pi/4{,}62)} - 1 \qquad (3a)$$

Werden nun die oben angegebenen Werte für F und R in (3a) eingesetzt und α als Funktion von c dargestellt, so ergibt sich der Verlauf der Änderung der „freien Räume" bei der Umwandlung in Abhängigkeit von der Größe der Radien der kugelförmig angenommenen Kraftfelder, der in Fig. 2 gezeichnet ist.

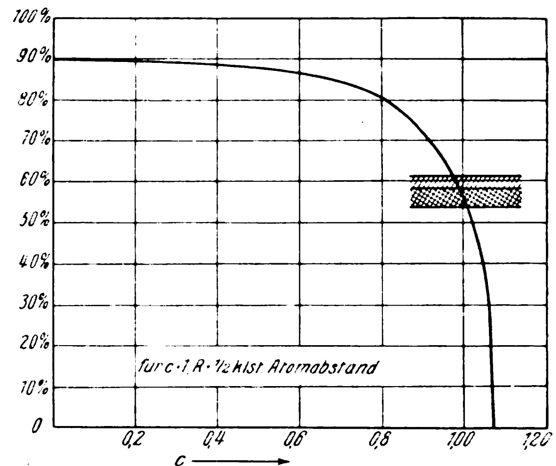


Fig. 2.

Wie aus (2) hervorgeht ist für $c = 1$ der Radius gleich der Hälfte des kleinsten Atomabstandes. —

Fig. 3 zeigt den Verlauf der Integralkurve der von Burgess (l. c.) gemessenen Differentialkurve für die dem A_3-Punkt benachbarten Temperaturwerte. Die sich durch die punktiert angedeutete Extrapolation ergebenden Werte der Thermokraftänderung betragen in dem angenommenen Intervall:

$$(AC - AB)/AC = 18/33 = 54{,}6 \text{ Proz.}$$

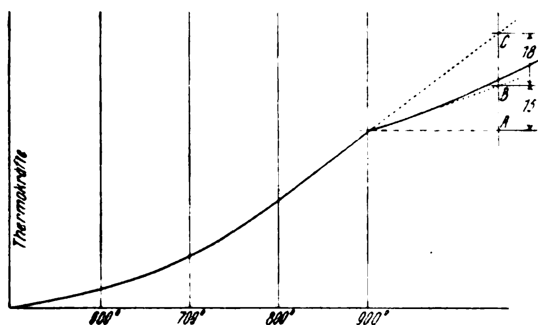


Fig. 3.

Die vom Verfasser unter anderen Bedingungen (l. c.) gemessenen Werte bewegen sich zwischen 56 und 61 Proz.

Dieser Bereich ist in Fig. 2 durch den schraffierten Streifen gekennzeichnet und deutet darauf hin, daß die gesuchte Beziehung mit großer Genauigkeit quantitativ mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, sobald für die Radien der Kraftfelder man den von vorneherein wahrscheinlichst erscheinenden Wert — den halben kleinsten Atomabstand — einsetzt. Hierzu sei noch bemerkt, daß der steile Abfall der Kurve bei $c = 1$ es unwahrscheinlich macht, daß auch bei geringerer Genauigkeit der verwendeten Meßresultate als angenommen diese Übereinstimmung ein Zufallsresultat ist.

Die entwickelte Anschauung erhält außerdem eine qualitative Stütze durch das in der früheren Arbeit erläuterte thermoelektrische Verhalten des Eisens bei elastischer Dilatation und Kompression. In diesen Fällen wird nach den bestehenden Vorstellungen der Rauminhalt des Elementarkubus gewaltsam vergrößert oder verkleinert. Auch in diesem Fall wird durch Vergrößerung des Rauminhaltes der Kuben der „freie Raum" vergrößert und umgekehrt. Es muß also im gleichen Temperaturintervall zwischen kalter und warmer Lötstelle gedehntes Eisen thermoelektrisch negativ, komprimiertes thermoelektrisch positiv gegenüber unbeanspruchtem Eisen werden. Diese Forderung entspricht den Versuchsergebnissen von Bachmetjew und Wagner und Hörig (l. c.). —

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß die verwendete Vorstellung nur eine sehr grobe Annäherung an den wirklichen Verlauf der Vorgänge im Innern des Gitters sein kann. Die quantitative Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten deutet aber daraufhin, daß der wirkliche Vorgang sich in sehr ähnlicher Weise abspielen muß.

Es könnte nun die Frage aufgeworfen werden, warum gerade nur diejenigen Vorgänge Berücksichtigung finden können, welche sich zwischen je einem Elementarkubus der einen und einem der anderen Modifikation abspielen, während doch zweifellos mehrere raumzentrierte Kuben an einen flächenzentrierten stoßen. Dem wird entgegengehalten, daß nur dann der günstige Fall für störungsfreien Eintritt von Elektronen von einem Gitter in das andere an der warmen Lötstelle gegeben ist, wenn die aneinanderstoßenden ungleichartigen Elementarkuben eine bestimmte Lage zueinander haben. Jede andere Stelle erschwert den Eintritt, so daß bei statistischer Betrachtung aller möglichen mehr oder minder günstigen Lagen sich ergibt, daß die resultierende Störungsfreiheit des Elektroneneintritts aus allen raumzentrierten Kuben in alle flächenzentrierten an der Stoßstelle angenähert so groß ist, wie wenn sich je ein raumzentrierter Elementarbereich je einem flächenzentrierten in der günstigsten Lage — der raumsymmetrischen — gegenüberstünde. Übereinstimmend damit wurde auch bei allen thermoelektrischen Untersuchungen, welche mit kompensierenden Meßmethoden ausgeführt wurden (wo also der Leitungswiderstand ausfällt, da die Messungen annähernd stromlos ausgeführt werden) keine nennenswerte Änderung der Thermokräfte durch Umlagerungen und Korngrößenänderungen der Kristallite festgestellt. Wäre das nämlich nicht der Fall, so könnte man niemals reproduzierbare Thermospannungen erhalten.) Das besagt also, daß sich bei allen möglichen Lagen der

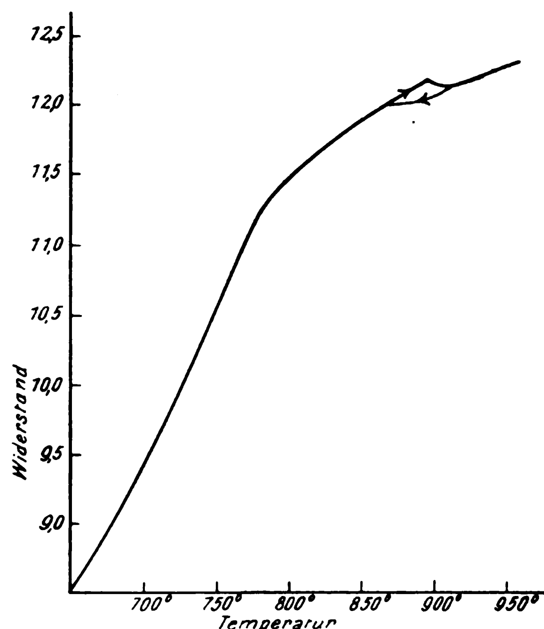


Fig. 4.

Gitter zueinander an der Stoßstelle praktisch ein und derselbe Mittelwert einstellt, welcher entsprechend der obigen Darstellung dieser „günstigsten Lage“ entspricht. —

Der spezifische Widerstand des Eisens erfährt nach Burgess und Kellberg[1]) (Fig. 4) eine geringfügige Diskontinuität beim A_3-Punkt. Außerdem ist die Umwandlung mit einer Richtungsänderung verknüpft. Wie die Stäbleinsche Messung (Fig. 1 punktierte Kurve) zeigt, ist bei seinen Messungen diese Diskontinuität nicht gefunden worden, ein Umstand, der mit ihrer sehr geringen Größe dafür spricht, daß sie nur durch die plötzlich auftretende Kontraktion verursacht ist. Dieser immerhin unerwartete Befund steht vielleicht im Zusammenhang mit der oben besprochenen Tatsache, daß der Atomabstand in beiden Gittern derselbe bleibt, treten doch Diskontinuitäten des Widerstandes in anderen Fällen immer dort auf, wo sich der Atomabstand plötzlich ändert (z. B. im Schmelzpunkt).

Es sei noch auf das magnetische Verhalten des Eisens bei seinen Umwandlungspunkten hingewiesen. Die aus der Arbeit von Weiß und Foëx[1]) in der früheren Veröffentlichung reproduzierte Suszeptibilitätskurve ist insofern zu berichtigen, als die Ordinatenbezeichnung die reziproke Suszeptibilität statt der Suszeptibilität darstellt[2]). Die Parallelität zwischen Thermokraft und magnetischer Durchlaßfähigkeit ist also dahin zu berichtigen, daß das Gebiet der gesteigerten magnetischen Aufnahmefähigkeit — der flächenzentrierte Bereich — durch eine bedeutend kleinere magnetische Suszeptibilität ausgezeichnet ist. —

Ebenso sei der in der vorhergegangenen Veröffentlichung geäußerte Hinweis auf das glühelektrische Verhalten dahin ergänzt, daß — wie zu erwarten — dasjenige Eisengitter, das im thermoelektrischen Sinne mehr Elektronen zu fassen vermag, im Sinne der Richardsonschen Gleichung eine größere Zahl „freier Elektronen“ besitzt[3]). —

1) Burgess und Kellberg, Bull. Bur. of Stand. 11, 457, 1914.

1) Weiß und Foëx, Arch. des Sciences Phys. et Nat. (IV), 31, 92, 1911.

2) Auf diesen durch einen Druckfehler in der Originalabhandlung verursachten Irrtum wurde ich ebenfalls durch Herrn Stäblein aufmerksam gemacht.

3) Goetz, Phys. Zeitschr. 24, 777, 1923.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

(Eingegangen 19. Februar 1925.)

BESPRECHUNGEN.

H. Kleinert, Die Prüfungsmöglichkeiten der Einsteinschen Relativitätstheorie. Allgemein verständliche und zusammenfassende Darstellung. 8⁰. 61 S. Mit 10 Abb. Bern und Leipzig, Ernst Bircher A.-G. 1923. Preis M. 2.55.

Im ersten Kapitel wird das Problem der Lichtstrahlablenkung im Schwerkraftfelde erörtert und die Ergebnisse der beiden Sonnenfinsternisexpeditionen von 1919 durchdiskutiert.

Das zweite Kapitel behandelt die Perihelbewegung der vier inneren Planeten. Die älteren, auf Hilfshypothesen gegründeten Theorien zur Erklärung des Restgliedes der Merkurperihelbewegung werden der Einsteinschen Erklärung gegenübergestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Frage der Perihelbewegung für Venus, Erde und Mars empirisch und theoretisch noch nicht geklärt sei. Drittes Kapitel: Rotverschiebung. Nach Aufzählung der störenden Einflüsse: Dopplereffekt, Druckeffekt und Randeffekt werden die Messungsergebnisse von Schwarzschild, St. John (von 1917) Grebe und Bachem, Evershed und Royds besprochen. Die Darstellung ist sachlich und objektiv. Unrichtig ist der auf Seite 11 angegebene numerische Wert des relativistischen Korrektionsgliedes für die Erdbewegung und die Behauptung, daß der negative Ausfall des Michelsonversuches auf die Kleinheit dieses Gliedes zurückzuführen sei.

Thirring.

Tagesereignisse.

Bei der unterzeichneten Sternwarte befindet sich noch eine Reihe von Exemplaren der Schrift von Hansen, „Ermittlung der absoluten Störungen in Ellipsen von beliebiger Exzentrizität und Neigung“ (1843), in welcher beim Störungsproblem zum ersten Male Entwicklungen nach Potenzen der Exzentrizität und der Neigung der Bahn vermieden sind.

Institute, welche die Schrift früher nicht erhalten haben, und Personen, die sie zu besitzen wünschen, wollen sich vormerken lassen bei der

Sternwarte Gotha.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor für Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Andreas v. Antropoff zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Bonn, der Ober-Ingenieur bei der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie in Berlin Dr. Abraham Esau zum etatsmäßigen a. o. Professor für technische Physik an der Universität Jena, H. N. Calderwood jr. zum assistant Professor für allgemeine Chemie an der Universität Wisconsin, Professor Arrigo Mazurrhelli zum Professor für allgemeine Chemie an der Universität Messina.

Gestorben: Der Professor emer. für Chemie und Toxikologie an der Universität Pennsylvanien Dr. John Marshall in Philadelphia.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 6. | 15. März 1925. Redaktionsschluß für No. 8 am 5. April 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Sättigungsdrucke von Hg bis 2000 kg/cm².

[Leipziger Dissertation (gekürzt).]

Von Fritz Bernhardt.

I.

Die höchsten Dampfdrucke von Quecksilber, die bisher gemessen worden sind, entstammen den Versuchen von Cailletet, Colardeau und Rivière[1]) aus den Jahren 1897—1900. Diese Forscher konnten Dampfdrucke bis 162 Atm. bei einer Temperatur von 880° C messen. In der vorliegenden Arbeit sind nun diese Messungen wiederholt und der Meßbereich erweitert worden. Ferner sind die Resultate in Verbindung gebracht worden mit den Messungen von Julie Bender[2]), welche Dichtebestimmungen von flüssigem und dampfförmigem Quecksilber bis 1400° ausführte.

Es wurden drei verschiedene Versuchsanordnungen benutzt. Bei der ersten Anordnung wurde das Hg in Glaskapillaren unter einseitigem innerem Druck sichtbar zum Sieden gebracht. Bei der zweiten Anordnung benutzte ich eine Stahlbombe für hohe Drucke und hohe Temperaturen, wie sie von Des Coudres[3]) angegeben worden ist. Hierbei war gestattet, durch Quarzfenster, die an die Bombe angebracht wurden, den Siedevorgang im Innern der Bombe zu beobachten. Schließlich als dritte Anordnung wurde dieselbe Bombe ohne Fenster benutzt, um darin das Quecksilber bei möglichst hohen Drucken zum Sieden zu bringen.

1) Cailletet, Colardeau und Rivière, C. R. **130**, S. 1585, 1900.

2) Julie Bender, „Über die kritische Temperatur des Quecksilbers". Phys. Zeitschr. **16**, 246, 1915

3) Des Coudres, „Bombe für hohe Drucke und Temperaturen". Berichte der math.-phys. Klasse der kgl. sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Leipzig, Bd. LXII.

II.

Es wurde zunächst folgende Anordnung getroffen. (Der Einfachheit halber sind die Stromzuführungen mit in den Aufriß gezeichnet!) Von einer mit Paraffinöl beschickten

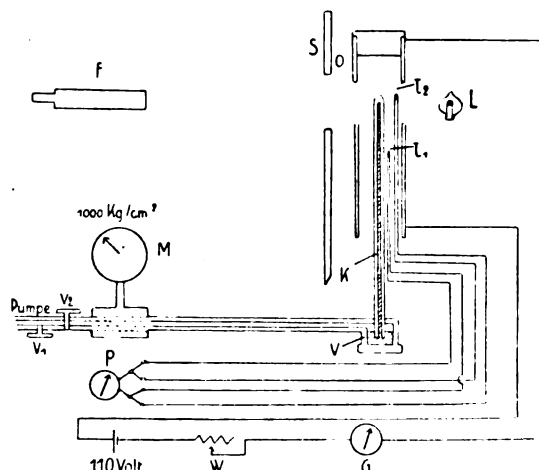


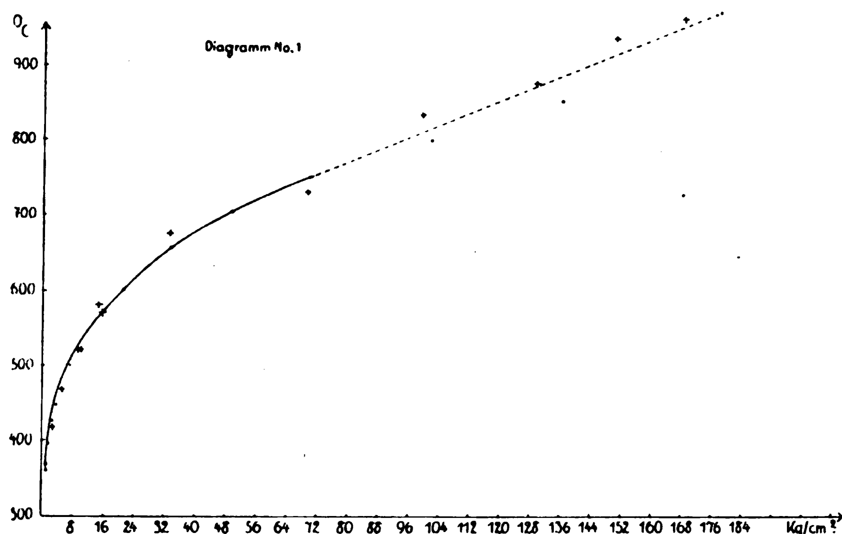
Fig. 1.

Handpumpe, mit der man Drucke bis 900 kg/cm² erzeugen kann, führt über ein Ablaßventil v_1 und ein Absperrventil v_2 eine Druckleitung zum Federmanometer M von Schäffer & Budenberg, welches einen Meßbereich bis 1000 kg/cm² hat. Bei manchen Messungen wurde ein Manometer bis 100 kg/cm² benutzt. Dieses Manometer steht durch ein Mannesmannrohr von 3 mm äußerem Lumen und 2,5 mm innerem Lumen und einer Länge von 4 m in Verbindung mit einem Verschlußstück V, welches die

Versuchskapillare K trägt. Über die vertikal aufgestellte Kapillare ist konzentrisch der Ofen O gestülpt, und zwar in der Weise, daß man mittelst Fernrohres F durch die Fenster des Ofens die Kuppe der Glaskapillaren anvisieren kann. Dieser Widerstandsofen bestand aus 3 mm dickem Nickeldraht, welcher isoliert auf einen Eisenzylinder gewickelt wurde. Diametral gegenüber wurden zwei Fenster eingeschnitten, die mit doppeltem Glimmer verschlossen waren. Da die Glaskapillaren immer bis zur Grenze ihrer Festigkeit ausgenutzt wurden, wurde jeder Versuch mit einer starken Explosion beschlossen, die anfänglich den ganzen Ofen zertrümmerte. Um dies zu verhindern, bekamen die Fenster Eisenrahmen, die sich sehr gut bewährten. Hinter dem einen Fenster wurde zur Beleuchtung eine elektrische Lampe L aufgestellt. Ferner wurden 2 Thermoelemente τ_1 und τ_2, deren Lötstellen an dem oberen und unteren Rand der Fenster verteilt wurden, isoliert von unten in den Ofen eingeführt. Die Thermoelemente standen in Verbindung mit dem Pyrometer P. Zum besonderen Schutze gegen die Explosionen war zwischen Fernrohr und Ofen in der Nähe des Ofens ein 5 mm dicker Eisenschirm S mit Fenster aufgestellt. Der Ofen mit den Versuchskapillaren befand sich in einer Ecke des Zimmers, und in 4 m Entfernung wurde durch das Fernrohr beobachtet und der Druck und die Temperatur geregelt.

Um die Sättigungsdrucke zu messen, wurde bei konstanter Temperatur so lange mit dem Druck heruntergegangen, bis die Sättigungskurve überschritten wurde und also das Sieden eintrat. Durch Drucksteigerung wurde der Meniskus wieder zum Verschwinden gebracht. Dies ist im einzelnen folgendermaßen durchgeführt. Zunächst berechnete man für eine vorgegebene Temperatur einen Druck, der beträchtlich größer war als der nach Cailletet beobachtete, zugehörige Sättigungsdruck. Dieser Druck wurde zunächst hergestellt, dann das Ventil v_1 geöffnet, bis der Druck ziemlich nahe am Sättigungsdruck war, und die beiden Ventile v_1 und v_2 geschlossen. Nun wurde mit Heizen begonnen, und zwar 10—15 Minuten lang mit einer Stromstärke von 10—15 Amp. War nun Temperaturgleichgewicht eingetreten, so wurde Ventil v_2 geöffnet, und der Druck fiel bis auf den Sättigungsdruck. Im selben Moment bildete sich an dem oberen Ende der Kapillaren der Meniskus aus. War dieser genügend ausgebildet und Temperatur und Druck abgelesen, so konnte die Dampfphase durch Nachdrücken wieder zum Verschwinden gebracht werden. Befand sich anfänglich in dem Druckraum zwischen Pumpe und Ventil v_2 ein zu niedriger Druck, so sank beim Öffnen von v_2 der Druck zu schnell und die Dampfbildung setzte zu energisch ein, so daß dann nicht schnell genug nachgedrückt werden konnte und dabei das Glas zersprang. Durch mehrfaches Ausprobieren ist es gelungen, das Einsetzen des Siedens zu verlangsamen, so daß die Meniskusbildung durch wiederholtes Drucknachlassen und Druckansteigen für eine bestimmte Temperatur mehrfach wiederholt werden konnte. Hierbei konnte nicht immer derselbe Druck als Sättigungsdruck beobachtet werden; sobald man mehr Dampf entwickeln ließ, also das Volumen des Dampfes vergrößerte, wurde der Druck kleiner. Der Sättigungsdruck ist aber vom Volumen unabhängig, und kann diese Erscheinung nur durch die Anwesenheit von Luft in der Dampfzone erklärt werden, die den Druck vergrößert, und zwar um so mehr, je weniger Dampf entwickelt worden ist, also je kleiner das Volumen ist. Diese Erscheinung ist dann auch als Korrektur in Rechnung gezogen worden. Um die verschiedenen Volumina ablesen zu können, wurden horizontale dünne Drähte hinter der Kapillare aufgestellt. Es sei noch bemerkt, daß durch die entsprechende Beleuchtung der Meniskus sehr gut zu sehen war. Der Dampf war vollkommen durchsichtig.

Bei der Aufstellung der Resultate sind zwei Arten von Korrekturen anzubringen. Zunächst mußte die Lötstellentemperatur der Thermoelemente berücksichtigt werden. Die Lötstellen waren bei den Messungen in einiger Entfernung vom Ofen von Watte umgeben. Man kann für die durchschnittliche Temperatur 20° annehmen. Als zweite Korrektur kam für den Druck die störende Wirkung der in den Kapillaren befindlichen Luft in Frage. Der Druck, der gemessen wurde, war nicht der eigentliche Druck des gesättigten Quecksilberdampfes; sondern der gemessene Druck war die Summe aus dem Sättigungsdruck und dem Partialdruck der eingeschlossenen Luft. Dieser Partialdruck der Luft änderte sich nun mit dem Volumen und hatte somit einen verschieden großen Einfluß auf das Meßresultat. Beobachtete man aber bei konstanter Temperatur und bei verschiedenen Volumina des Dampfes, so konnte der Partialdruck der Luft folgendermaßen eliminiert werden. Es seien z. B. p_1, p_2, p_5 die beobachteten Drucke bei den Dampfvolumina v, $2v$, $5v$. Es sei ferner p_s der zur vorgegebenen Temperatur gehörige, zu bestimmende Sättigungsdruck und p'_1, p'_2, p'_5 die Partialdrucke der eingeschlossenen Luft, so ist immer $p_i = p_s + p'_i$. Nach der Zustandsgleichung ist der Partialdruck der Luft $p'_1 = \frac{RT}{v} = \varrho$ und analog $p'_2 = \frac{RT}{2v} = \frac{\varrho}{2}$ usw.



Es ergibt sich also einfach das Gleichungssystem:

$$p_1 = p_s + \frac{RT}{v} = p_s + \varrho,$$

$$p_2 = p_s + \frac{RT}{2v} = p_s + \frac{\varrho}{2},$$

$$p_5 = p_s + \frac{RT}{5v} = p_s + \frac{\varrho}{5}.$$

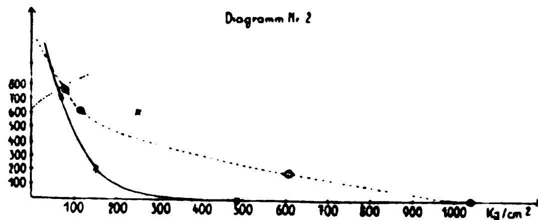
Aus je zwei solcher Gleichungen kann ϱ eliminiert und p_s bestimmt werden. Es entstanden dann je nach der Anzahl der Gleichungen mehrere Werte für p_s; als Resultat ist der Mittelwert davon genommen worden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate.

In der vorletzten Spalte stehen die Drucke, wie sie Cailletet, Colardeau und Rivière bei den entsprechenden Temperaturen beobachtet haben. Man sieht, daß bis 550° die Differenzen ca. 1 kg/cm² bleiben, und erst von 560° bis 710° steigen die Differenzen bis zu ± 5 kg/cm². Dies läßt sich zum Teil dadurch erklären, daß bei allen Versuchen unter 550° ein Manometer benutzt wurde, welches bis 100 kg/cm² reichte und eine Einteilung von 1 Teilstrich = 1 kg/cm² besaß. Man sieht, daß die Abweichungen in dieser Grenze liegen und wohl auch Schätzungsfehler sein können. Bei Messungen oberhalb 550° ist ein Manometer bis 1000 kg/cm² verwendet worden, welches nur auf 10 kg/cm² genau abzulesen gestattete. Auch hier sind die Abweichungen kleiner als 10 kg/cm² und können ebenfalls Schätzungsfehler sein. Aus diesen Resultaten folgt also bis 70 kg/cm² eine Übereinstimmung mit Cailletet, Colardeau und Rivière. Welche Korrekturen der Temperatur und des Druckes diese Forscher angebracht haben und welches insbesondere der Einfluß von Luft bei ihrer Anordnung gewesen ist, ist nicht bekannt. Im Diagramm Nr. 1 stellen die Punkte die ausgeglichenen Werte von Cailletet, Colardeau und Rivière dar, während die obigen Werte durch Kreuze markiert sind.

Tabelle für Resultate bis 70 kg/cm².

beob. Temp.	beob. Druck	Volumina	Löstell.-Temp.	korrig. Temp.	korrig. Druck	Heizstrom	Cailletet-Wert	Diff. gegen Cailletet	
400	4,8	—	20	420					
400	4,0	—	20	420	3,5	9	2,8	— 0,7	
400	3,5	5	20	420					
400	4	2	20	420					
400	3,8	3	20	420	3,2	9	2,8	— 0,4	
400	5	1	20	420					
450	6,9	1	20	470					
450	6,5	2	20	470	5,8	9	5,2	— 0,6	
450	6	5	20	470					
450	7	1	20	470					
450	6,5	2	20	470					
450	7,8	1	20	470	5,3	9	5,2	— 0,1	Manometer bis 100 kg/cm²
450	7	1	20	470					
450	6	2	20	470					
450	7	1	20	470					
500	12,5	2	20	520					
500	11,5	3	20	520	10	—	9,9	— 0,1	
500	12	2	20	520					
500	12	1	20	520					
500	11,5	2	20	520	11	—	9,9	— 1,1	
500	12	1	20	520					
550	19,5	1	20	570					
550	18	2	20	570	16,5	—	16,5	0,0	
550	19,5	1	20	570					
560	15	—	20	580	15	12,5	18	+ 3,0	
650	34	—	20	670	34	12,5	39	+ 5,0	Manometer bis 1000 kg/cm²
710	70	—	20	730	70	13	65	— 5,0	

Warum mit dieser Anordnung und Methode nicht noch höhere Drucke als 70 kg/cm² gemessen werden konnten, liegt in der Festigkeit der Glaskapillaren begründet. Hierzu sei noch folgendes erwähnt. Es wurde zunächst die Festigkeitsgrenze von Glaskapillaren aus sogenanntem „Jenaer Verbrennungsglas" von 7 mm äußerem und 2 mm innerem Lumen festgestellt, die aber für höhere Drucke und gleichzeitig höhere Temperaturen relativ tief lag, z. B. 150 kg/cm² bei 200°. Es wurden deshalb Festigkeitsversuche mit Glaskapillaren aus gewöhnlichem Glas durchgeführt und brachten günstigere Resultate, wie das Diagramm Nr. 2



zeigt. Die ausgezogene Kurve stellt die Festigkeitsgrenze für Hartglas und die gestrichelte Kurve die Festigkeitsgrenze für gewöhnliches Glas dar; und zwar wurden die Kapillaren mit Paraffinöl und bei höheren Temperaturen mit Quecksilber gefüllt und dem gesuchten Grenzinnendruck ausgesetzt. Aus dem Diagramm kann man ersehen, daß sich bei gleichzeitiger Temperatur- und Druckbeanspruchung das gewöhnliche Glas besser bewährt als das sogenannte Hartglas. Ferner sieht man, daß sich unterhalb 100 kg/cm² die beiden Kurven kreuzen, so daß man sagen kann: Für kleine Druckbeanspruchung hält das Hartglas höhere Temperaturen aus als das gewöhnliche Glas; beansprucht man aber die Gläser auf höhere Drucke, bis 1000 kg/cm², so hält das gewöhnliche Glas relativ zum Hartglas höhere Temperaturen aus. Die punktierte Linie stellt einen Teil der Sättigungsdruckkurve nach Cailletet, Colardeau und Rivière dar, und man ersieht daraus, daß höchstens Sättigungsdrucke von 70—80 kg/cm² mit diesen Gläsern und mit dieser Methode gemessen werden können. Es sind verschiedene Dimensionen dieser Kapillaren ausprobiert worden, was zu dem Ergebnis führte, daß Kapillaren mit 7,5 mm äußerem und 3,5 mm innerem Lumen die haltbarsten sind. Diese Festigkeitsversuche bestätigen nebenbei bemerkt ebenfalls die von Bridgman[1]) erwähnte Tatsache, daß die Innendruckfestigkeit sehr wohl größer als die Zugfestigkeit sein kann, entgegen allen bisherigen elastizitäts-theoretischen Formeln; denn auch bei diesen Untersuchungen sind Innendrucke von 1025 kg/cm² gemessen worden, während die Zugfestigkeit von Glas nach den Tabellen von Landolt-Börnstein zwischen 300 und 900 kg/cm² liegt.

1) Bridgman, Phil. Mag. (6) **24**, 1912. „Breaking Tests under hydrostatic pressure and conditions of Rupture".

III.

Da, wie soeben erwähnt, die Versuche mit einseitigem Druck über 70 kg/cm² aussichtslos sind, sind diese mit Quecksilber gefüllten Versuchskapillaren in eine Bombe unter allseitigem Druck gebracht worden. Das Sieden konnte durch Quarzfenster mit einem Fernrohr beobachtet werden. Auf diese Weise konnten die Cailletetschen Werte noch bis über 880° durch sichtbares Sieden kontrolliert werden.

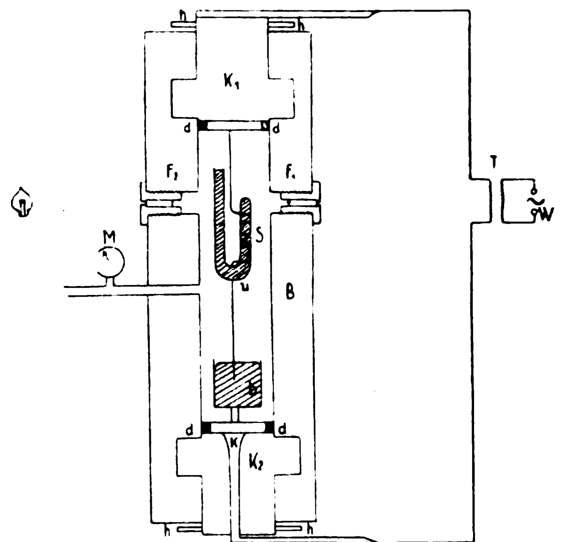


Fig. 2.

Im zylindrischen Versuchsraum der Stahlbombe B befindet sich das aus Quarzglas hergestellte U-Rohr u, welches mit Quecksilber gefüllt ist, und dessen kürzerer Schenkel oben geschlossen ist. Zur Heizung dient ein Platinwiderstandsofen S, welcher um das geschlossene Ende des U-Rohres gewunden ist, und mit dem oberen Verschlußkopf K_1 in Verbindung steht. Unten taucht die Spirale in einen mit Quecksilber gefüllten Eisenbecher b, welcher mit dem Konus k in Verbindung steht. Dieser Konus k ist isoliert durch den Verschlußkopf K_2 geführt. Als Isolationsmaterial dient Elfenbein. Von diesem Konusstück k und von dem oberen Verschlußkopf K_1 führen dicke Kupferbänder zu einem Transformator T, welcher den vom Wechselstromgenerator w erzeugten Wechselstrom in Wechselstrom von hoher Stromstärke

transformiert. Diametral gegenüber sind in der Höhe der U-Rohrkuppe zwei Fenster F_1 und F_2 aus Bergkristall eingeschraubt. Das Innere der Bombe steht in Verbindung mit einem Manometer M bis 1000 kg/cm² und der oben erwähnten Handpumpe. Hinter dem einen Fenster stand noch eine Lampe zur Beleuchtung. Die Verschlußköpfe haben die Form von starken Bajonettverschlüssen und können durch Dichtungsringe d aus Leder und Vulkanfiber den mit destilliertem Wasser als Druckflüssigkeit beschickten Versuchsraum drucksicher abschließen. Das zur Verwendung kommende U-Rohr hat 8 mm äußeren und 3 mm inneren Durchmesser. Der kurze oben geschlossene Schenkel hat eine Länge von 8,5 cm und der lange offene Schenkel eine Länge von 21 cm. Der Platinwiderstandsofen ist in 6 Windungen eng um das kurze Ende des U-Rohres so gewunden, daß die obere Kuppe des Quarzgefäßes 1 cm frei bleibt. Das U-Rohr hängt mit dem Ofen und dem Thermoelement am oberen Verschlußkopf. Fig. 3 zeigt diese Anordnung.

Das U-Rohr u ist durch die Eisenstange s starr mit dem Bombenkopf K verbunden. Der Ofen S ist an eine Kupferstange b geschweißt, die leitend mit dem Bombenkopf verbunden ist. Über das kurze verschlossene Ende des U-Rohres sind Hauben h aus Quarzglas gestülpt. (In Fig. 3 nur eine Haube gezeichnet.) Diese Hauben haben den Zweck, die Wärme zusammenzuhalten. Man benutzte im ganzen 3 Hauben, die übereinander gestülpt wurden. Die zwei innersten Hauben bestanden aus Quarz und die äußere aus Glas. Sie waren 8 cm lang. Ihr unteres Ende war 2,5 cm von der untersten Spiralenwindung des Ofens entfernt. Sie paßten gut aufeinander und saßen dicht an den Ofen an. Sie ruhten unmittelbar auf der Kuppe des U-Rohres. Die innerste Haube hatte einen inneren Durchmesser von 18 mm, die äußere einen Durchmesser von 30 mm. Über die Wirkungsweise dieser Hauben wird später berichtet. Durch den Verschlußkopf führen 4 isolierte Zuleitungen m_1, m_2, n_1, n_2. Sie sind sämtlich durch Elfenbein isoliert. An zwei Enden dieser Zuleitungen liegt der Widerstand w_x des Widerstandsthermometers. Letzteres dient dazu, die Temperatur zu messen, die im Innern der Bombe in unmittelbarer Nähe des oberen Verschlußkopfes herrschte. Die anderen zwei Zuleitungen n_1 und n_2 enden in zwei Stangen r_1 und r_2, wovon die eine aus Platin, die andere aus Platinrhodium besteht. An diese zwei Zuleitungen werden die Enden des Thermoelementes so angeschraubt, daß zwei gleiche Metalle miteinander verbunden werden. Dieses Thermoelement ist isoliert durch Quarzkapillaren und seine Lötstelle befindet sich unmittelbar neben der Kuppe des U-Rohres unter der untersten Haube. Die Stangen r_1 und r_2 sind innerhalb des Kopfes K auf Stahlkonen geschraubt, welche durch Elfenbein isoliert sind, und in die von oben die Kupferleitungen n_1 und n_2 eingeschraubt sind. Die Lötstellen (d. h. die freien Enden)

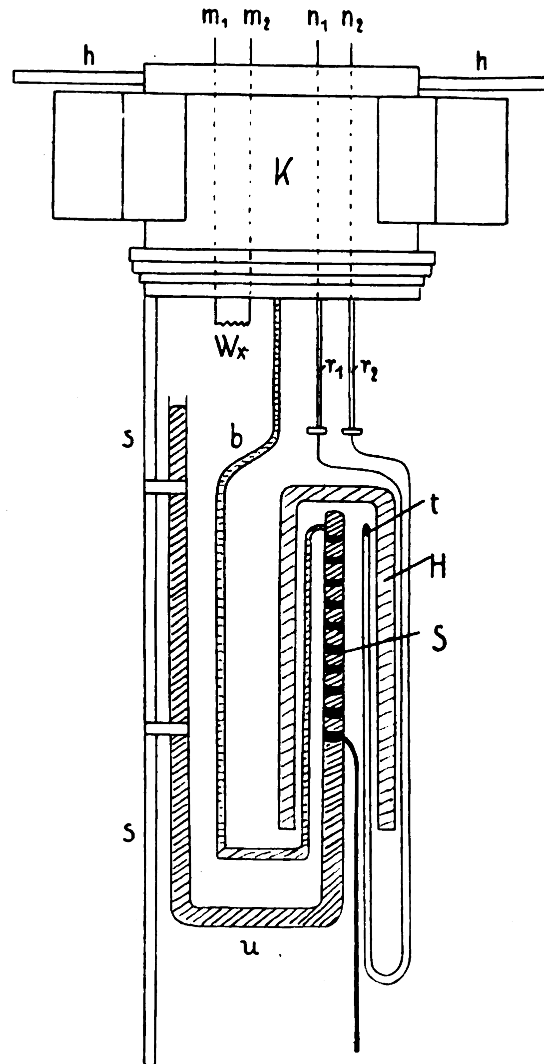


Fig. 3.

dieses Thermoelementes befinden sich also an diesen Stahlkonen im Innern von K. Dieser obere Verschlußkopf enthielt noch eine axiale Bohrung. In diese wurde ein Quecksilberthermometer gesteckt, um die Lötstellentemperatur der Thermoelemente auch auf diese Weise zu bestimmen. Die Heizstromanlage ist im wesentlichen in der Dissertation von W. Frey[1])

1) W. Frey, Die Abhängigkeit des Halleffektes in Metallen von der Temperatur. Ann. d. Phys. **46**, 1057, 1915.

beschrieben worden. Ein Wechselstromgenerator von 11 Kilowatt wird von einem Gleichstrommotor von 14 PS angetrieben. Der hochgespannte Wechselstrom wird in einem Transformator von 9 Kilowatt durch entsprechende Schienenschaltung in Wechselstrom von verschieden hohen Stromstärken transformiert. Die höchste Stromstärke, die erreicht werden kann, ist 2200 Amp.

Die Messungen gestalteten sich nun folgendermaßen: Die Bombe wurde mit destilliertem Wasser beschickt, wobei zu beobachten war, daß keine Luftbläschen an den Fenstern und unter der Haube verblieben, und ferner kein Öl an den Wänden der Bombe haftete. Letzteres verursachte beim späteren Erhitzen eine Trübung des Gesichtsfeldes. War die Bombe in dieser Weise gefüllt und durch den oberen Verschlußkopf mit angehängter Apparatur verschlossen, so konnte, nachdem man festgestellt hatte, daß die Fenster genügend dicht waren, ein gewünschter Druck vorgegeben, und mit Heizen begonnen werden. Da man sich immer unterhalb des kritischen Druckes von Wasser befand, konnte beim Heizen bei konstantem Druck deutlich das Sieden des Wassers beobachtet werden. Der Wasserdampf bildete sich unter der innersten Haube, und der Meniskus des Wassers verschwand aus dem Gesichtsfeld. Der Wasserdampf ist aber immer unter der Haube geblieben; denn die Hauben zeigten dann später einen deutlichen Rand, wo die Grenzfläche Wasser—Wasserdampf gestanden hatte. Die Temperatur war im unteren Teile der Haube so tief, daß wieder Kondensation eingetreten war. Die Hauben hielten die Wärme gut zusammen. Dies war ein Haupterfordernis für diese ganze Anordnung; denn größere Mengen Wasserdampfes von so hohen Temperaturen durften keinesfalls in der Bombe entstehen. Führte man das Sieden des Quecksilbers bei konstantem Druck herbei, so bildete sich langsam der Meniskus und blieb dauernd im Gesichtsfeld. Im unteren Teile des U-Rohrschenkels war also auch die Temperatur tief genug, um Kondensation eintreten zu lassen. Da man Temperaturen über 800° einstellte, war das flüssige Quecksilber so kirschrotglühend, daß es sich gegen den durch die Lampe beleuchteten durchsichtigen Dampfraum wenig abhob. Die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit konnte man durch feines Brodeln erkennen. Auch wenn man bei konstanter Temperatur durch Druckablassen das Sieden verursachte, war der Meniskus so zu regulieren, daß er im Gesichtsfeld blieb. Dann wurden der Druck und die Temperatur abgelesen. Der Meniskus wurde stets durch Drucksteigerung zum Verschwinden gebracht, was hier nicht so gefährlich als bei den Versuchen mit einseitigen Drucken in Glaskapillaren war. Immer wurde mit Fernrohr beobachtet, da eventuell die Fenster aus der Bombe herausgepreßt werden konnten. Bei 1100° brannte der Platinofen durch. Kurz vorher bei 1000° sollte noch eine Messung ausgeführt werden, die aber durch beginnende Undichtigkeit der Fenster vereitelt wurde.

Bei diesen Messungen kam eine Druckkorrektion nicht in Frage, weil auch bei verschiedenen Volumina des Dampfes der Druck konstant blieb, und also kein fremdes Gas mit dem Dampf gemischt war. Die Lötstellentemperaturkorrektion mußte jedoch angebracht werden. Zur Bestimmung dieser Temperatur dienten die Angaben des Quecksilberthermometers, das in der Bohrung des Bombenkopfes saß, und die Bestimmungen der Temperatur des oberen Bombenwassers durch das Widerstandsthermometer. Die Anordnung war im speziellen folgende (Fig. 4).

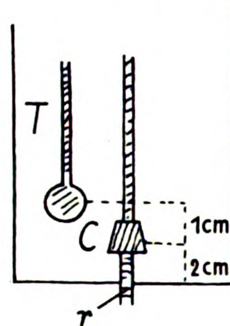


Fig. 4.

Die zwei Stahlkonen C (in Fig. 4 nur einer gezeichnet), die die Lötstellen des Thermoelementes tragen, waren 2 cm von dem unteren Rand des Kopfes entfernt. Die Kugel des Quecksilberthermometers T befand sich 1 cm oberhalb dieser Konen. Nimmt man nun einen linearen Temperaturabfall vom unteren Rand des Kopfes bis zum Thermometer T an, so kann man durch Interpolation aus den Angaben des Quecksilberthermometers und des Widerstandsthermometers, was dicht an dem unteren Rand des Kopfes anlag, die Temperatur der Lötstellen berechnen. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle für die Resultate bis 170 kg/cm².

P	T	t	τ	π	T_k
100	800	22	51	31	831
130	840	22	65	36	876
152	900	25	65	38	938
170	925	27	65	39	964

Dabei bedeuten P der Sättigungsdruck in kg/cm². T die abgelesene Temperatur. t ist die Temperatur des Quecksilberthermometers. τ ist die Temperatur, die das Widerstandsthermometer anzeigt. π bedeutet die Lötstellentemperatur, interpoliert aus den Werten t und τ. T_k ist die Temperatur, die also wirklich geherrscht hat, die durch Addition der Lötstellentemperatur zur Temperatur T entstanden ist. Es sind also die Wertepaare P und T_k die endgültigen Resultate. Im Diagramm Nr. 1 sind diese Werte ebenfalls durch Kreuze markiert.

Zu diesen Resultaten ist zu sagen, daß infolge meiner Messungen die Kurve etwas steiler verläuft, etwa wie die gestrichelte Linie im Diagramm Nr. 1. Aus den weiteren Messungen über 200 kg/cm² geht ebenfalls hervor, daß die Kurve etwas höher, als Cailletet es angegeben hat, verlaufen muß. Außerdem muß man sagen, daß bei der letzten Messung von Cailletet bei 880° bereits das Quecksilber durch die Bombenwand diffundiert war; ferner sind obige Werte durch wiederholte Meniskusbildung bei sichtbarem Sieden gefunden.

IV.

Schließlich sollen noch die Versuche in einer Bombe ohne Fenster bis 2000 kg/cm² beschrieben werden. Bei diesen Versuchen wurden U-Rohre aus Quarzglas, die mit Quecksilber, durch welches der Heizstrom geschickt wurde, gefüllt waren, verwendet. Fig. 5 A u. B zeigt die genaue Konstruktion dieser U-Rohre. A im Längsschnitt und B im Querschnitt.

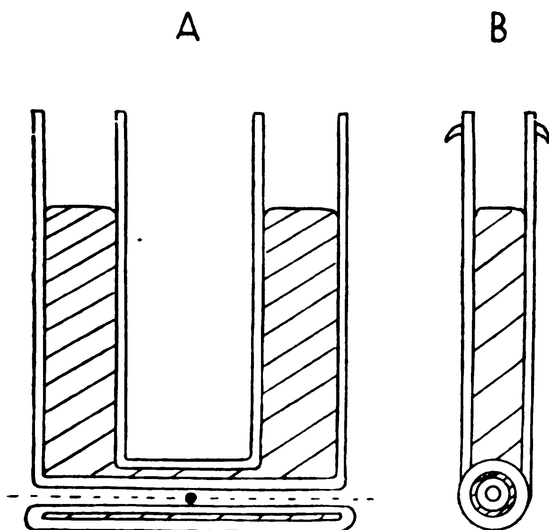


Fig. 5 A u. B.

Durch das Verbindungsstück der beiden U-Rohrschenkel ist konzentrisch eine Kapillare aus Quarz durchgeführt. Diese dient zur Aufnahme des Thermoelementes, dessen Lötstelle in der Mitte drin sitzt. Füllt man das U-Rohr mit Quecksilber, so bildet dieses selbst in dem horizontalen Verbindungsstück einen kleinen Hohlzylinder mit einer Wandstärke von ∾ 1 mm. Der Querschnitt dieses Quecksilberzylinders stellt also einen Kreisring dar, der in Fig. 5 B zu sehen ist. Schickt man nun durch dieses Quecksilber einen Strom, so erwärmt sich zuerst dieses röhrenförmige Stück und es beginnt also auch an dieser Stelle zuerst das Sieden.

Die Konstruktion dieser U Rohre ist in sehr sorgfältiger Weise von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel ausgeführt worden. Es kam hierbei besonders darauf an, daß dieser Ringkanal in seiner ganzen Länge eine gleichmäßige Wandstärke von 0,2 mm hatte.

In diesem U-Rohr wurde zunächst das Quecksilber bei Atmosphärendruck zum Sieden gebracht. Es wurde Wechselstrom von dem oben beschriebenen Transformator durch das U-Rohr geschickt. Der Siedevorgang gestaltete sich folgendermaßen. Der Dampf bildete sich so langsam, daß in dem kapillaren Verbindungsstück nur an einigen, nicht immer denselben Stellen das flüssige Quecksilber verdrängt wurde; aber niemals riß die dünne Quecksilberschicht ganz ab. Durch dieses teilweise Verdrängen des flüssigen Quecksilbers vergrößerte sich der Widerstand und damit verkleinerte sich die Stromstärke bzw. die Wärmezufuhr. Es trat wieder Kondensation ein, und der Vorgang konnte von neuem beginnen. Es machte sich dieses periodische Sieden durch entsprechende Spannungs- und Stromstärkeschwankungen bemerkbar. Keinesfalls aber durfte das flüssige Quecksilber ganz abreißen. Es entstand in diesem Falle sofort ein Lichtbogen, der viel höhere Temperaturen erzeugte und damit die Bestimmung der Siedetemperatur unmöglich machte. Ganz analoge Erscheinungen sind von Des Coudres[1]) an Quecksilber- und Salzsäurefäden beobachtet worden. Dieses Abreißen konnte durch entsprechende Konstruktion der U-Rohre verhindert werden. Neben den oben erwähnten Spannungs- und Stromstärkeschwankungen waren weitere Kriterien für den Eintritt des Siedens die Temperaturkonstanz und das metallische Siedegeräusch des Quecksilbers. Bei Funkenbildung war nicht dieses brodelnde Geräusch, sondern ein scharfes Knarren zu hören. Messungen mit diesen U-Rohren ergaben eine Siedetemperatur von 354° bei 740 mm Druck.

1) Des Coudres, Bombe für hohe Drucke usw. Bericht d. mathem.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wissenschaften zu Leipzig, Bd. LXII.

Um möglichst hohe Drucke erzeugen zu können, kam eine hydraulische Presse von 100 Tonnen Leistung zur Benutzung, unter die eine Bombe mit vertikal beweglichem Stempel gebracht wurde, die ihrerseits mit der Versuchsbombe, wie sie im vorigen Abschnitt (Fig. 2) beschrieben ist, verbunden wurde. Durch diese Stempelübertragung konnten die von der Presse erzeugten relativ niedrigen Drucke in hohe Drucke verwandelt werden. Die Presse selbst ist im Kellergeschoß des Institutes auf einer 45 cm dicken Betonschicht montiert. Stahlkapillaren verbinden den Druckraum der Übertragungsbombe mit dem Druckraum der Versuchsbombe, die sich im Laboratorium über dem Kellergeschoß befindet. In diese Versuchsbombe wird ein mit Quecksilber gefülltes Quarz-

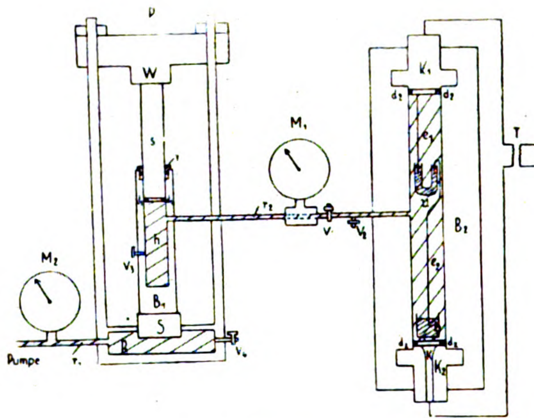


Fig. 6.

glas-U-Rohr von der oben beschriebenen Form gebracht, durch welches mittels geeigneter Elektroden Wechselstrom geschickt wird. Die einzelne Anordnung zeigt Fig. 6. Die hydraulische Presse P besteht aus vier auf Zug beanspruchten Eisensäulen von 7 cm Durchmesser, welche den Druckraum R mit dem Widerlager W verbinden. Der Druckraum der Presse, der den beweglichen Pressestempel S führt, steht durch die Stahlkapillare r_1 und dem Manometer M_2 mit der Handpumpe in Verbindung. Seitlich befindet sich noch ein Ablaßventil v_4. Auf dem Stempel S steht die Druckbombe B_1, die ebenfalls einen variablen Stempel s führt, der gegen das Widerlager w drückt. Die Stahlbombe, die noch ein Ventil v_3 trägt, hat eine Länge von 68 cm und einen äußeren Durchmesser von 20 cm; während der Stempel einen Durchmesser von 6 cm und eine Länge von 40 cm besitzt. Dieser Stempel wurde gehärtet und sorgfältig geschliffen. Er trägt außerdem an der oberen Öffnung der Bombe einen Führungsring r, damit bei Beginn des Drückens der Dichtungsring d_1 gleichmäßig beansprucht wird. Diese Anordnung ist bei einem Vorversuch bis 3000 kg/cm² ausprobiert und als drucksicher festgestellt worden. Durch diese Stempelübertragung konnte man z. B. bei 140 kg/cm² Niederdruck, der im Druckraum R durch die Handpumpe erzeugt wurde, einen Hochdruck von 2150 kg/cm² im Druckraum der Bombe B_1 erzeugen. Dieser Druckraum h steht durch eine 8 m lange Stahlkapillare von 5 mm äußerem und 2,5 mm innerem Lumen mit dem Manometer M_1 in Verbindung, welches einen Meßbereich bis 3000 kg/cm² hat. Von diesem Manometer führte über ein Verschlußventil v_1 und ein Ablaßventil v_2 eine weitere Stahlkapillare zu dem Versuchsraum der Bombe B_2. Diese Bombe B_2 ist dieselbe, die bei den früheren Versuchen mit Fenstern benutzt wurde, nur sind bei diesem Versuch die Fenster durch starke Verschlußschraubungen ersetzt. Zwei Elektroden e_1 und e_2, die ihrerseits mit dem Bombenkopf K_1 und mit dem mit Quecksilber gefüllten Becher b verbunden sind, führen in das mit Quecksilber gefüllte U-Rohr u. Die Heizstromzuführung ist dieselbe, wie bei den Versuchen bis 170 kg/cm². Besondere Sorgfalt mußte bei diesen hohen Drucken auf die Dichtungen d_2 gelegt werden. Sie bestanden aus einem Vulkanfiberring und drei Lederringen. Zunächst dichteten die Lederringe ab, während der Vulkanfiberring den Abschluß bildete. Das U-Rohr mit dem Thermoelement wurde ebenfalls wie bei den früheren Versuchen an den oberen Verschlußkopf der Versuchsbombe B_2 gehängt. Die einzelne Anordnung zeigt Fig. 7.

Der Vulkanfiberring v und die 3 Lederringe $l_1 l_2 l_3$ werden durch den Stahlring s an den Bombenkopf angepreßt. Dieser Stahlring trägt zwei Vulkanfiberbacken v_1 und v_2, die ihrerseits einen Eisenbecher b_1 halten. Dieser Eisenbecher, der noch ein Ansatzstück a trägt, taucht in den in Fig. 6 gezeichneten mit Quecksilber gefüllten Eienbecher b, der wiederum mit dem isolierten Konus k des unteren Bombenverschlußkopfes K_2 in Verbindung steht. Die Dimensionen des Bechers b sind so gewählt, daß er knapp in den Becher b paßt, und das Ansatzstück a gerade in das Quecksilber taucht. Das U-Rohr u, welches das Thermoelement t in der oben beschriebenen Weise führt, ist mittels dünnen Drahtes, der um die Haken h' gelegt ist, in den Ösen O, die an den Vulkanfiberstücken angebracht sind, aufgehängt. Vom Verschlußkopf ragt eine starke Eisenelektrode e_1 in das Quecksilber des einen U-Rohrschenkels; während das rechtwinkelige Eisenstück e_2 eine Verbindung zwischen dem Quecksilber des anderen Schenkels und dem Quecksilber, welches sich am Boden des Bechers b_1 befindet, her-

stellt. Die Enden des Thermoelementes t sind sorgfältig um die Schenkel des U-Rohres geführt und bis zu den Platin, Platinrhodiumstangen r_1 und r_2, die schon oben erwähnt sind, durch Quarzkapillaren geschützt. Die Umbiegestellen des Thermoelementes sind vom Eisenbecher durch ein Glimmerband g isoliert.

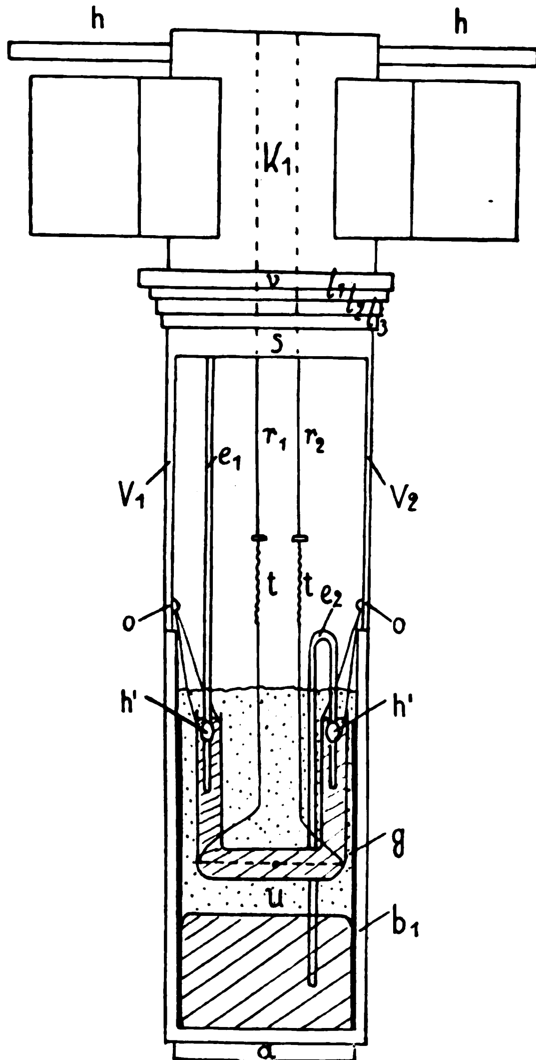


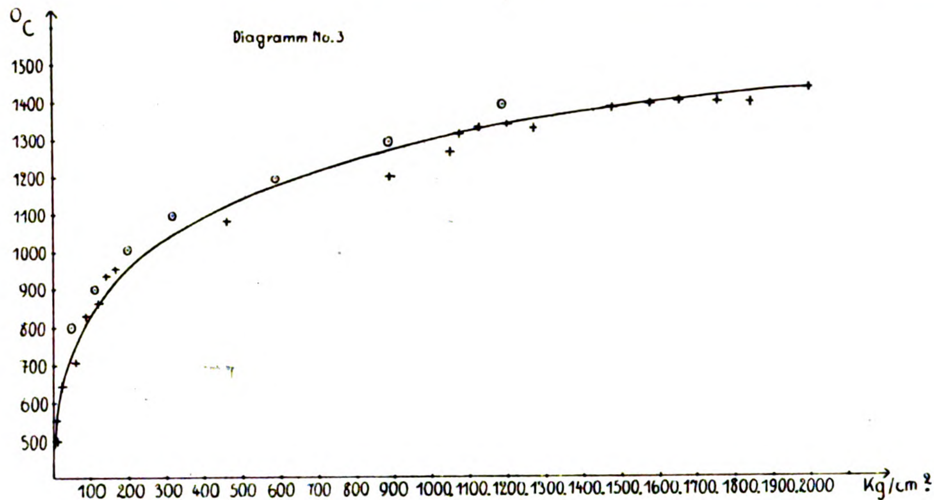
Fig. 7.

Die Vulkanfiberbacken v_1 und v_2 isolieren den Becher b_1 von dem Bombenkopf. Zum Schluß wird noch das U-Rohr in Quarzsand eingebettet, der im Becher b_1 bis an die Ränder der U Rohrschenkel aufgeschüttet wird. Dieser Quarzsand ist sehr wichtig. Er schützt den Quarz vor direkter Berührung mit dem Druckwasser. Dies ist deshalb nötig, weil die im Druckwasser schwimmenden Metallteilchen eine nicht vermeidbare Christobalitbildung des Quarzes begünstigen. Ferner hält der Quarzsand die Wärme gut zusammen.

Bei geschlossenem Ventil v_1 wird die Übertragungsbombe B_1 mit destilliertem Wasser beschickt. Auf das Wasser wird im Bombenraum etwas Öl geschichtet, damit die Dichtung des Stempels nicht direkt mit Wasser in Berührung kommt. Nachdem die Lederdichtungsringe ca. 48 Stunden getrocknet und der Vulkanfiberring kurz vor dem Versuch mit heißem Wasser genügend aufgequollen ist, werden diese Dichtungen mittels des verschraubbaren Stahlringes s (Fig. 7) an den Verschlußkopf der Versuchsbombe angepreßt. Hierauf wurde die in Fig. 7 beschriebene Apparatur an den Verschlußkopf angebracht. Der Verlauf der Messungen gestaltete sich dann folgendermaßen.

War der gewünschte Druck konstant, so konnte mit langsamem Heizen begonnen werden, was durch entsprechende Feldregulierung des Wechselstromgenerators ausgeführt wurde. Der Eintritt des Siedens machte sich durch die schon erwähnte Temperaturkonstanz, das Schwanken der Strom- und Spannungsmesser und durch das spezifische Siedegeräusch bemerkbar. Führte man stärkere Energie zu, so blieb die Temperatur konstant, nur die Schwankungen wurden rascher und das Geräusch heftiger. Hatte man sich überzeugt, daß die drei Kriterien in der gewünschten Weise erfüllt waren, so wurden Temperatur und Druck abgelesen. Bei einigen Messungen wurde in die Nähe des U-Rohres noch ein zweites Vergleichsthermoelement gebracht, um über die Temperatur des Bombenwassers Auskunft zu erhalten. Bei diesen Messungen blieb man immer über dem kritischen Druck des Wassers und das Sieden wurde stets bei konstantem Druck herbeigeführt. Hatte man mehrere Messungen auszuführen, so wurde während der Drucksteigerung die Heizung vorübergehend abgestellt, damit die Quarzrohre nicht so lange den hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Bei diesen Versuchen ist bis 2020 kg/cm² beobachtet worden.

Als Korrektion kam bei diesen Messungen nur die Lötstellentemperatur-Korrektion in Frage. Da bei diesen Versuchen neben dem 2. Thermoelement nicht noch ein Widerstandsthermometer durch den Bombenkopf eingeführt werden konnte, mußte die Lötstellentemperatur aus den Angaben des zweiten Thermoelementes und aus den Erfahrungen, die bei den früheren Messungen bis 170 kg/cm² gemacht wurden, bestimmt werden. Es ist auf diese Weise wenigstens die Größenordnung der Lötstellentemperaturen festzustellen. Betrachtet man die Lötstellentemperaturen bei den früheren Versuchen mit der Fensterbombe, so hatte man



bei einer gemessenen Innentemperatur von 800° eine Lötstellentemperatur von 30° und bei 900° hatte man rund 40° Lötstellentemperatur. Extrapoliert man diese Zuordnung, so erhält man z. B. bei

1200° Innentemp. 70° Lötstellentemperatur
und bei
1300° Innentemp. 80° Lötstellentemperatur.

Daß diese Zuordnung der Größenordnung nach stimmt, beweist eine Angabe des zweiten Thermoelementes bei einer Innentemperatur von 1250—1300°. Dieses Thermoelement befand sich bei dieser Messung im Sand des Eisenbechers und zeigt 110° an. Nehmen wir diese Temperatur als Sandtemperatur an, so wird das Bombenwasser über dem Sand ca. 100° gewesen sein, und da ferner dieses Wasser dauernd zirkuliert, wird auch das obere Bombenwasser 100° angenommen haben. Nun ist, wie ebenfalls aus den Versuchen mit der Fensterbombe hervorgeht, die Lötstellentemperatur durchschnittlich 20° tiefer als die Bombenwassertemperatur, so daß man also mindestens 80° für die Lötstellentemperatur bei einer Innentemperatur von 1250—1300° erhielt, was mit den extrapolierten Werten übereinstimmt. Da ferner zurzeit eine weitere Herstellung von diesen teuren Quarglas-U-Rohren aus technischen Gründen nicht möglich ist, hat man sich auf die obige Schätzung beschränken müssen, die aber die Größenordnung dieser Korrektur mit einer für das Endergebnis hinreichenden Genauigkeit wiedergibt. Die folgende Tabelle zeigt neben den Sättigungsdrucken und den zugehörigen korrigierten Temperaturen noch in einigen Fällen die zur Heizung nötige Spannung und Stromstärke.

Hierzu ist noch zu bemerken, daß die Messung bei 470 kg/cm² unmittelbar nach der Messung bei 1075 kg/cm² erfolgt ist, so daß also in diesem Falle dieselbe Lötstellentemperatur wie bei 1260° Innentemperatur anzunehmen ist. Im Diagramm Nr. 3 sind diese Resultate im Zusammenhang mit den übrigen Resultaten durch Kreuze markiert. (Die Kreise im Diagramm werden später erklärt.) Es ist zweimal versucht worden, mit diesen U-Rohren Messungen bei 2100 kg/cm² auszuführen, jedoch konnte nur in dem einen Falle der Eintritt des Siedens durch die bekannten Spannungs- und Stromstärkeschwankungen und durch das Siedegeräusch festgestellt werden. Eine Temperaturmessung war leider nicht möglich. Es soll bei diesen Versuchen nicht unerwähnt bleiben, daß sich die Manometer von Schäffer & Budenberg ausgezeichnet bewährt haben. Das Manometer bis 3000 kg/cm² Meßbereich ist nach den Versuchen von obiger Firma nochmals geprüft und als fehlerfrei festgestellt worden.

Tabelle für Resultate bis 2020 kg/cm².

Druck	Temperatur gemessen	Lötstellen-temperatur	Temperatur korrigiert	Volt	Amp.
470	1020	75	1095	4	—
900	1150	65	1215	4,5	—
1060	1210	71	1281	5	—
1075	1260	76	1336	—	—
1140	1265	77	1342	4	—
1210	1270	77	1347	4,9	—
1280	1270	77	1347	5,5	—
1490	1310	81	1391	6	—
1590	1320	82	1402	—	200
1676	1330	83	1413	6,5	—
1770	1330	83	1413	7	—
1850	1330	83	1413	—	—
2020	1350	85	1435	—	—

V.

Auf Grund obiger Messungen ist es möglich, die im Diagramm Nr. 3 dargestellte aus-

geglichene Kurve zu zeichnen. Es ergeben sich daraus folgende Sättigungsdrucke.

Tabelle der Resultate.

Temperatur	Druck	Cailletet
400	2	2,5
450	4	4,25
500	7	8
550	12	13,8
600	22	22,3
650	34	34
700	46	50
750	63	72
800	86	102
850	115	137,5
900	145	
950	195	
1000	260	
1050	330	
1100	425	
1150	535	
1200	665	
1250	825	
1300	1025	
1350	1265	
1400	1600	
1435	2020	

Die dritte Spalte enthält die abgerundeten Sättigungsdrucke nach Cailletet, Colardeau und Rivière.

Die vorliegenden Beobachtungen sprechen dafür, daß die Kurve etwas steiler verläuft als die Cailletetsche Kurve. Welche Korrekturen und welche Meßgenauigkeit bei der Cailletetschen Anordnung vorhanden war, ist leider nicht bekannt, indes läßt sich deshalb ein exakter Vergleich nicht anstellen. Berücksichtigt man aber, daß die in dieser Arbeit besprochene Anordnung für ein viel größeres Druckbereich eingerichtet ist und Druckschwankungen von 10 kg/cm² ein halbes Prozent des gesamten Meßbereiches ausmachen, so kann man trotz obiger Abweichungen die Cailletetschen Werte als bestätigt ansehen und zwar dadurch, daß durch sichtbares Sieden dieselben Resultate erhalten wurden.

Die Hertzsche Formel für die Sättigungsdruckkurve

$$\ln p = k_1 - k_2 \ln T - \frac{k_3}{T}$$

ergibt mit den von A. Smith und A. W. C. Menzies[1]) (aus Beobachtungen zwischen 250° und 435°) berechneten Konstanten eine gute Übereinstimmung bis 1000° C und noch eine leidliche Übereinstimmung mit der Beobachtung bis 1100° C. Das gleiche gilt für die von Knudsen[2]) berechneten Konstanten der Hertzschen Formel.

1) A. Smith u. A. W. C. Menzies, Ann. d. Phys. **33**, 981, 1910.
2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 184, 1909.

Betreffs der kritischen Größen von Quecksilber kann folgendes gesagt werden.

Die schon von Des Coudres[1]) ausgesprochene Vermutung, daß die kritische Temperatur über 1250° C und der kritische Druck weit über 1000 Atm., ja eventuell wie aus Widerstandsmessungen von Quecksilberfäden hervorgeht, über 2000 kg/cm² liegt, kann dahin mit Bestimmtheit beantwortet werden, daß der kritische Druck weit über 2100 Atm. liegen muß. Aus den schon erwähnten Dichtebestimmungen von J. Bender[2]) kann man, wenn man das Boyle-Mariottesche Gesetz hier als gültig annehmen will, die Dampfdrucke berechnen. Dies ist in der folgenden kleinen Tabelle geschehen.

t^0 C	P	$\overline{P}$
1400	1199,5	1600
1300	902,2	1025
1200	603,5	665
1100	332,5	425
1000	208,6	260
900	122,9	145
800	65,9	86

P sind die berechneten und $\overline{P}$ die in vorliegender Arbeit beobachteten Drucke. Man sieht hieraus eine qualitative Übereinstimmung. Die berechneten Druckwerte sind im Diagramm Nr. 3 durch Kreise markiert. J. Bender schätzt nun aus diesen Dichtebestimmungen die kritische Temperatur zu 1650° C, für die sich aus obigen Druckbestimmungen durch rohe Extrapolation ein kritischer Druck von 3000—3500 kg/cm² ergeben würde, der experimentell herzustellen leichter sein wird, als eine Temperatur von 1650° C in Quarzgefäßen zu erzeugen.

Diese Arbeit wurde mit dankenswerter finanzieller Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Des Coudres, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das stets fördernde Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Obermechanikermeister A. Dornfeld, der die mechanischen Arbeiten ausführte, möchte ich an dieser Stelle herzlichst danken.

1) Des Coudres, Bombe für hohe Drucke usw. Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Leipzig Bd. LXII.
2) J. Bender, Physik. Zeitschr. **16**, 246, 1915.

Leipzig, Januar 1925.

(Eingegangen 13. Januar 1925.)

Zur Behandlung des Schwarzschildschen Einkörperproblems im Rahmen der Hamilton-Jacobischen Theorie.

Von Johann Kudar.

Die Gleichungen der geodätischen Linien lassen sich aus einem Variationsprinzip ableiten. Dementsprechend ist der Gedanke naheliegend, die Bewegungsprobleme der allgemeinen Relativitätstheorie mit Hilfe der Methoden der Hamilton-Jacobischen Theorie zu behandeln.

In der vorliegenden Arbeit werden wir sehen, daß die Hamilton-Jacobische Theorie, wie in der klassischen Mechanik, so auch in der allgemeinen Relativitätstheorie die Möglichkeit liefert, die allgemeinen Lösungen des Einkörperproblems mit Hilfe der Lösung einer Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung einheitlich darstellen zu können.

I.

Die Gleichungen der geodätischen Linien eines Massenpunktes lauten in kovarianter Form:

$$\left.\begin{array}{c}\sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{d^2x_k}{ds^2}+\sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}\frac{dx_\alpha}{ds}\frac{dx_\beta}{ds}=0,\\ (i=0,1,2,3)\end{array}\right\} \qquad (1)$$

worin:

$$\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{\alpha i}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial g_{i\beta}}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\right)$$

bezeichnet. Die Eigenzeit s ist durch das Linienelement:

$$ds^2=\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\,dx_i\,dx_k \qquad (2)$$

definiert. Die Gleichungen (1) folgen aus dem Variationsprinzip:

$$\delta\int\sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}}\cdot ds=0.$$

Ebenfalls lassen sich die Bewegungsgleichungen aus dem Variationsprinzip:

$$\delta\int\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}\cdot ds=0$$

ableiten.

In Übereinstimmung mit den in der klassischen Mechanik gewohnten Einheiten und Vorzeichen werden wir die Lagrangesche Funktion:

$$L=-\frac{c^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} \qquad (3)$$

(c = Lichtgeschwindigkeitskonstante)

anwenden; daraus folgen die Bewegungsgleichungen, wenn man die Lagrangeschen Derivierten von (3) gleich Null setzt:

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{ds}}\right)-\frac{\partial L}{\partial x_i}=0.$$

Eliminieren wir in der Hamiltonschen Funktion:

$$H=\sum_{i=0}^{3}\frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{ds}}\frac{dx_i}{ds}-L=-\frac{c^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} \qquad (4)$$

die Geschwindigkeiten $\frac{dx}{ds}$ mit Hilfe der Impulse $y_i=\frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{ds}}$ und der Koordinaten, so gelten die kanonischen Gleichungen:

$$\frac{dx_i}{ds}=\frac{\partial H}{\partial y_i},\quad \frac{dy_i}{ds}=-\frac{\partial H}{\partial x_i},\quad (i=0,1,2,3). \qquad (5)$$

H ist konstant und zwar hat nach (4) und (2) den speziellen Wert:

$$H=-\frac{c^2}{2}. \qquad (6)$$

Setzen wir $y_i=\frac{\partial U}{\partial x_i}$, so bekommen wir die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial U}{\partial s}+H\left(\cdots x_i\cdots,\cdots\frac{\partial U}{\partial x_i}\cdots\right)=0. \qquad (7)$$

Ist $U\,(s,\cdots x_i\cdots,\cdots\beta_i\cdots)$ eine vollständige Lösung von (7) mit vier willkürlichen Konstanten β_i, dann werden die allgemeinen Integrale der kanonischen Gleichungen (5) mit acht Konstanten β_i, γ_i:

$$\frac{\partial U}{\partial\beta_i}=\gamma_i,\quad \frac{\partial U}{\partial x_i}=y_i,\quad (i=0,1,2,3). \qquad (8)$$

Da die Eigenzeit in H explizit nicht auftritt, können wir:

$$U=\beta_0 s+V \qquad (9)$$

setzen, worin V die Eigenzeit s nicht enthält. So wird aus (7) und (8):

$$H\left(\cdots x_i\cdots,\cdots\frac{\partial V}{\partial x_i}\cdots\right)=-\beta_0. \qquad (7\text{a})$$

$$\left.\begin{array}{c}\frac{\partial V}{\partial\beta_0}=\gamma_0-s,\quad \frac{\partial V}{\partial\beta_k}=\gamma_k,\quad (k=1,2,3),\\ \frac{\partial V}{\partial x_i}=y_i\quad (i=0,1,2,3).\end{array}\right\} \qquad (8\text{a})$$

Nach (6) hat β_0 den speziellen Wert: $\beta_0=\frac{c^2}{2}$, also ist β_0 eigentlich keine willkürliche Konstante.

Wir müssen aber β_0 in $U(\cdots x_i \cdots, \cdots \beta_i \cdots)$ als eine Integrationskonstante betrachten und erst in (8a) seinen fixierten Wert einsetzen. Die Konstante γ_0 in (8a) bezieht sich auf den Anfangswert der Eigenzeit.

Im folgenden werden wir nur statische Felder in Betracht ziehen, d. h. wir setzen voraus, daß x_0 in den g_{ik} nicht auftritt und $g_{01} = g_{02} = g_{03} = 0$ ist.

Dann wird in (7a):

$$\frac{\partial V}{\partial x_0} = \text{const} = \beta_1. \qquad (10)$$

Das ist das Integral der nullten geodätischen Gleichung, d. h. das Energieintegral, da aus:

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{\partial L}{\partial \frac{dx_0}{ds}}\right) - \frac{\partial L_0}{\partial x_0} = 0$$

folgt:

$$\frac{\partial L}{\partial \frac{dx_0}{ds}} = -c^2 g_{00} \frac{dx_0}{ds} = \beta_1. \qquad (10a)$$

Dementsprechend setzen wir in (7a):

$$V = \beta_1 x_0 + W,$$

dann wird aus (7) und (8a):

$$H\left(x_1, x_2, x_3; \beta_1, \frac{\partial W}{\partial x_1}, \frac{\partial W}{\partial x_2}, \frac{\partial W}{\partial x_3}\right) = -\beta_0, \qquad (7b)$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial W}{\partial \beta_0} = \gamma_0 - s, \; \frac{\partial W}{\partial \beta_1} = \gamma_1 - x_0, \; \frac{\partial W}{\partial \beta_2} = \\ &= \gamma_2, \; \frac{\partial W}{\partial \beta_3} = \gamma_3; \; \frac{\partial W}{\partial x_0} = 0, \; \frac{\partial W}{\partial x_k} = y_k \\ &(k = 1, 2, 3). \end{aligned}\right| \qquad (8b)$$

Führen wir in (1) anstatt der Eigenzeit die kosmische Zeit x_0 mittels der Relation:

$$ds = \sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dx_0}\frac{dx_k}{dx_0}} \cdot dx_0$$

ein, so lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{d}{dx_0}\left(\frac{\frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}\frac{dx_\alpha}{dx_0}\frac{dx_\beta}{dx_0}}}\right) + \frac{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}\frac{dx_\alpha}{dx_0}\frac{dx_\beta}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}\frac{dx_\alpha}{dx_0}\frac{dx_\beta}{dx_0}}} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3). \qquad (1a)$$

Die drei letzten dieser Gleichungen lassen sich aus der Lagrangeschen Funktion:

$$\left.\begin{aligned} &\mathsf{L} = -c^2 \sqrt{g_{00} + \frac{1}{c^2}\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dt}\frac{dx_k}{dt}} \\ &\left(dt = \frac{dx_0}{c}\right). \end{aligned}\right| \qquad (3a)$$

ableiten; die nullte Gleichung in (1a) ist der zeitliche Differentialquotient der Energie:

$$\left.\begin{aligned} &\mathsf{H} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \mathsf{L}}{\partial \frac{dx_i}{dt}} - \mathsf{L} = \\ &= c^2 \frac{g_{00}}{\sqrt{g_{00} + \frac{1}{c^2}\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dt}\frac{dx_k}{dt}}} = \text{const.} \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

H unterscheidet sich von $\frac{\partial V}{\partial x_0}$ in (10) nur im Vorzeichen. Zwischen den Impulsen der beiden Lagrangeschen Funktionen (3), (3a):

$$y_i = \frac{\partial L}{\partial \frac{dx_i}{ds}} \text{ und } \mathsf{Y}_i = \frac{\partial \mathsf{L}}{\partial \frac{dx_i}{dt}} \quad (i = 1, 2, 3)$$

besteht der Zusammenhang:

$$y_i = c\,\mathsf{Y}_i. \qquad (12)$$

Führen wir in (11) die Impulse Y anstatt der Geschwindigkeiten ein, so wird die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \mathsf{V}}{\partial t} + \mathsf{H}\left(x_1, x, x_3; \frac{\partial \mathsf{V}}{\partial x_1}, \frac{\partial \mathsf{V}}{\partial x_2}, \frac{\partial \mathsf{V}}{\partial x_3}\right) = 0 \\ &\left(\frac{\partial \mathsf{V}}{\partial x_i} = \mathsf{Y}_i\right), \end{aligned}\right| \qquad (13)$$

oder nach der Substitution:

$$\mathsf{V} = -\beta_1 t + \mathsf{W}$$

$$\mathsf{H}\left(x_1, x_2, x_3; \frac{\partial \mathsf{W}}{\partial x_1}, \frac{\partial \mathsf{W}}{\partial x_2}, \frac{\partial \mathsf{W}}{\partial x_3}\right) = \beta_1. \qquad (13a)$$

Dann gilt nach (12):

$$\mathsf{W} = \frac{W}{c},$$

worin W die Wirkungsfunktion in (7b) bedeutet. Lösen wir (7b) nach β_1 [1]) auf und setzen $\beta_0 = \frac{c^2}{2}$, so ergibt sich Gleichung (13a).

Sei $\mathsf{W}(x_1, x_2, x_3; \beta_1, \beta_2, \beta_3)$ eine vollständige Lösung der Gleichung (13a), dann werden die allgemeinen Integrale der Bewegungsgleichungen:

1) β_1 ist mit der in Gleichung (10) ebenfalls mit β_1 bezeichneten Konstante entgegengesetzt gleich. Die übrigen Konstanten von (10) und (11) können nur im Faktor c voneinander abweichen.

$$\frac{\partial W}{\partial \beta_1} = \gamma_1 + t,\ \frac{\partial W}{\partial \beta_2} = \gamma_2,\ \frac{\partial W}{\partial \beta_3} = \gamma_3;\quad \frac{\partial W}{\partial x_i} = Y_i \quad (i = 1, 2, 3). \tag{14}$$

Damit wurde gezeigt, wie man die Hamilton-Jacobische Theorie für statische Felder mit Hilfe der Lagrangeschen Funktion (3a) durchführen kann.

Nun werden wir diese Methode auf das Einkörperproblem der Einsteinschen Gravitationstheorie anwenden.

II.

Die Schwarzschild-Hilbertsche Form der Maßbestimmung ist:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) c^2 dt^2 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}} dr^2 - r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)$$
$$\left(\alpha = \frac{2kM}{c^2};\ k = \text{Newtonsche Gravitationskonstante}\right); \tag{15}$$

dementsprechend wird die Lagrangesche Funktion:

$$L = -c^2 \sqrt{1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{c^2}\left\{\frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left[\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + \sin^2\vartheta \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]\right\}}; \tag{16}$$

die Impulse:

$$Y_r = -\frac{c^2}{L} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}} \frac{dr}{dt},\quad Y_\vartheta = -\frac{c^2}{L} r^2 \frac{d\vartheta}{dt},\quad Y_\varphi = -\frac{c^2}{L} r^2 \sin^2\vartheta \frac{d\varphi}{dt}; \tag{17}$$

die Hamiltonsche Funktion:

$$H = c^2 \frac{1 - \frac{\alpha}{r}}{\sqrt{1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{c^2}\left\{\frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left[\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + \sin^2\vartheta \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]\right\}}} = \text{const} = \beta_1. \tag{18}$$

Aus (17) folgt:

$$\frac{1 - \frac{\alpha}{r}}{1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{c^2}\left\{\frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left[\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + \sin^2\vartheta \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]\right\}} =$$
$$= 1 + \frac{1}{c^2}\left[\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) Y_r^2 + \frac{1}{r^2}\left(Y_\vartheta^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta} Y_\varphi^2\right)\right]; \tag{19}$$

quadrieren wir (18), so ergibt sich nach (19):

$$c^4\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\left\{1 + \frac{1}{c^2}\left[\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) Y_r^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{r^2}\left(Y_\vartheta^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta} Y_\varphi^2\right)\right]\right\} = \beta_1^2;$$

nach Einsetzen:

$$Y_r = \frac{\partial W}{\partial r},\quad Y_\vartheta = \frac{\partial W}{\partial \vartheta},\quad Y_\varphi = \frac{\partial W}{\partial \varphi}$$

folgt daraus die Diffentialgleichung:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2 = \frac{\beta_1^2}{c^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^2} - \frac{c^2}{1 - \frac{\alpha}{r}} -$$
$$- \frac{1}{r(r - \alpha)}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2\right]. \tag{20}$$

Das vollständige Integral dieser Gleichung wird:

$$W = \beta_3 \varphi + \int \sqrt{\beta_2^2 - \frac{\beta_3^2}{\sin^2\vartheta}} \cdot d\vartheta + \int \sqrt{\frac{\beta_1^2}{c^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^2} - \frac{c^2}{1 - \frac{\alpha}{r}} - \frac{\beta_2^2}{r^2\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)}} \cdot dr. \tag{21}$$

Daraus folgen die Integrale der Bewegungsgleichungen nach (14).

In der Newtonschen Mechanik lautet die entsprechende Lösung der Hamiltonschen Gleichung des Einkörperproblems:

$$\left.\begin{aligned} W_0 = \beta_3\varphi + \int\sqrt{\beta_2^2 - \frac{\beta_3^2}{\sin^2\vartheta}}\cdot d\vartheta + \\ + \int\sqrt{2E + \frac{2kM}{r} - \frac{\beta_2^2}{r^2}}\cdot dr \\ (E = \text{Energiekonstante}). \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Setzen wir in (21) $\beta_1 = c^2 + E$, so gewinnen wir nach einer Umformung im dritten Gliede:

$$W = \beta_3\varphi + \int\sqrt{\beta_2^2 - \frac{\beta_3^2}{\sin^2\vartheta}}\cdot d\varphi +$$

$$+\int\sqrt{2E + \frac{E^2}{c^2} + \frac{c^2\alpha}{r} + 2P - \frac{\beta_2^2}{r^2}}\cdot dr, \quad (21\,a)$$

worin:

$$2P = \left(2E + \frac{E^2}{c^2} + \frac{c^2\alpha}{r}\right)\left(\frac{1}{\left(1-\frac{\alpha}{r}\right)^2} - 1\right) -$$

$$-\frac{\beta_2^2\alpha}{r^2(r-\alpha)}.$$

In (21 a) ist $\frac{c^2\alpha}{2r}$ das Newtonsche Potential:

$$\frac{c^2\alpha}{2r} = \frac{kM}{r}$$

und P spielt etwa die Rolle einer perturbierenden Kräftefunktion.

Für die Konstante:

$$2E + \frac{E^2}{c^2} = \frac{\beta_1^2}{c^2} - c^2$$

ist die untere Grenze: $-c^2$. Der Wert dieser Konstante ist von entscheidender Bedeutung für die Form der Planetenbahnen. Mit Hilfe der Energiegleichung können wir folgende Fälle unterscheiden:

1. Verschwindet die Geschwindigkeit für $r \to \infty$, so gilt:
$$\frac{\beta_1^2}{c^2} - c^2 = 0;$$
2. ist die Geschwindigkeit endlich für $r \to \infty$, so gilt:
$$\frac{\beta_1^2}{c^2} - c^2 > 0;$$
3. im Falle $\frac{\beta_1^2}{c^2} - c^2 < 0$ kann r niemals unendlich werden.

Diese drei Fälle entsprechen bzw. den Parabel-, Hyperbel- und Ellipsenbahnen in der klassischen Mechanik.

Wir wenden uns jetzt zur Lichtbewegung.

Die Gleichungen der geodätischen Nullinien sind:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{d^2x_k}{dp^2} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}\frac{dx_\alpha}{dp}\frac{dx_\beta}{dp} = 0 \\ (i = 0, 1, 2, 3), \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

$$\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dp}\frac{dx_k}{\partial p} = 0. \quad (24)$$

Mit diesen Gleichungen ist p nur bis auf einen konstanten Faktor definiert.

Bei statischen Feldern wird das Integral der nullten Gleichung in (23):

$$g_{00}\frac{dx_0}{dp} = \text{const.}$$

Wir dürfen p so normieren, daß:

$$g_{00}\frac{dx_0}{dp} = 1 \quad (25)$$

sei. Führen wir mittels (25) die kosmische Zeit x_0 anstatt p in die drei letzten der Gleichungen (23) ein, so bekommen wir für statische Felder:

$$\sum_{k=1}^{3} g_{ik}\frac{d}{dx_0}\left(\frac{\frac{dx_k}{dx_0}}{g_{00}}\right) + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\frac{\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}}{g_{00}}\frac{dx_\alpha}{dx_0}\frac{dx_\beta}{dx_0} = 0$$

$$(i = 1, 2, 3). \quad (23\,a)$$

Diese Gleichungen lassen sich aus dem „Fermatschen Prinzip":

$$\delta\int\sqrt{\frac{-\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dx_0}\frac{dx_k}{dx_0}}{g_{00}}}\cdot dx_0 = 0 \quad (26)$$

mit Hilfe der Bedingung:

$$g_{00} + \sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dx_0}\frac{dx_k}{dx_0} = 0 \quad (27)$$

ableiten.

Demgemäß werden wir die Lagrangesche Funktion:

$$L = -\frac{1}{2g_{00}}\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dt}\frac{dx_k}{dt}$$

anwenden. So werden für die Hamiltonsche Funktion:

$$H = -\frac{1}{2g_{00}}\sum_{i,k=1}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{dt}\frac{dx_k}{dt} \quad (29)$$

die kanonischen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial y_i}, \quad \frac{dy_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \\ \left(y_i = \frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{dt}}; \quad (i = 1, 2, 3\right) \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

gelten; es ist:

$$H = \text{const} = \beta_1$$

und nach (29) und (27):

$$\beta_1 = \frac{c^2}{2}. \qquad (31)$$

Wir müssen aber β_1 in der Lösung der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung vorläufig als eine willkürliche Konstante betrachten und erst in die allgemeinen Integrale der kanonischen Gleichungen (30) ihren fixierten Wert (31) einsetzen.

Im Falle der Maßbestimmung (15) wird die Lagrangesche Funktion:

$$L = \frac{1}{2\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)}\left\{\frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left[\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + \sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]\right\}, \qquad (32)$$

also die Hamiltonsche Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2}\left\{\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^2\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2 + \frac{1 - \frac{\alpha}{r}}{r^2}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2\right]\right\} = \beta_1. \qquad (33)$$

Daraus ergibt sich:

$$W = \beta_3\varphi + \int\sqrt{\beta_3^2 - \frac{\beta_3^2}{\sin^2\vartheta}}\cdot d\vartheta + \int\sqrt{\frac{2\beta_1}{\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^2} - \frac{\beta_2^2}{r(r-\alpha)}}\cdot dr,$$

woraus die allgemeinen Integrale der Bewegungsgleichungen folgen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial W}{\partial \beta_1} = \gamma_1 + t, \quad \frac{\partial W}{\partial \beta_2} = \gamma_2, \quad \frac{\partial W}{\partial \beta_3} = \gamma_3; \\ &\frac{\partial W}{\partial r} = y_r, \quad \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = y_\vartheta, \quad \frac{\partial W}{\partial \varphi} = y_\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

In diesen Gleichungen ist $\beta_1 = \frac{c^2}{2}$ zu setzen.

Szeged (Ungarn), Mathematisches Seminar der Universität, Februar 1925.

(Eingegangen 18. Februar 1925.)

Gold in der Quecksilberlampe.

Von T. Retschinsky.

Aus Anlaß der Veröffentlichung[1]) des Zahlenmaterials über die Quecksilberlampe von Jaenicke möchte ich bemerken, daß zwischen dieser Lampe und der bekannten Hochdrucklampe von Heraeus[2]) kein wesentlicher Unterschied in den Verhältnissen der Temperatur und des Potentialgefälles besteht. Da es bei Fortführung der Versuche aber offenbar auf möglichste Steigerung von Temperatur und Potentialgefälle ankommen wird, möchte ich auf Folgendes hinweisen.

Die Lampe von Jaenicke hat bei Atmosphärendruck und 16 cm Bogenlänge die Stromstärke von 12,6 Ampere und Elektrodenspannung von 170 Volt, was dem Potentialgefälle von 11 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ entspricht.

Die Lampe von Heraeus hat, nach meinen mit Dr. R. Küch gemeinsam ausgeführten Messungen[3]), den Druck 76,5 cm *Hg*, die Stromstärke 4,8 Ampere, die Spannung 174 Volt, die Länge 12 cm, das Potentialgefälle 14,5 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Die gewöhnliche Heraeuslampe des Handels braucht ungefähr 165 Volt und 3,6 Ampere bei 11 cm Bogenlänge, was dem Potentialgefälle von 15 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ entspricht.

1) H. Stammreich, Der Zerfall des Quecksilberatoms. Naturwiss. XII, 745, 924.

2) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **20**, 563, 1906.

3) R. Küch u. T. Retschinsky, l. c. 567, Tab. I.

Aus unseren Temperaturmessungen[1]) in der Lampe folgt weiter, daß die Steigerung der Elektrodenspannung von 30 auf 60 Volt die Temperatursteigung um ca. 1000° verursacht; dagegen die Steigerung der Stromstärke von 4 auf 8 Ampere kaum 150° Temperatursteigung. Daraus folgt, daß die hohe Temperatur in der positiven Säule der Lampe hauptsächlich durch das hohe Potentialgefälle verursacht ist. Auch die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen bei Atmosphärendruck in der Lampe ist vom Potentialgefälle abhängig.

Da das Potentialgefälle in der Heraeuslampe größer ist, als in der Lampe von Jaenicke, so sind auch die Verhältnisse für den Elektronenfang durch den Atomkern[2]) in dieser Lampe günstiger.

1) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **22**, 595, 1907.

2) F. Soddy, The Reported Transmutation of Mercury into Gold. Nature. 114. Aug. 16, S. 244, 1924.

Die Verhältnisse können in dieser Hinsicht bei der Heraeuslampe noch günstiger gemacht werden. Aus der Tabelle I[1]) ist ersichtlich, daß die Elektrodenspannung bis 249 Volt getrieben werden kann, was dem Potentialgefälle von ca. 21 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ entspricht. Der Dampfdruck beträgt dabei 150 cm *Hg*.

Solche Lampen mit dem inneren Überdruck hat die Firma W. C. Heraeus für wissenschaftliche Zwecke früher fabriziert. Von gewöhnlichen Lampen unterscheiden sie sich nur dadurch, daß zwei konische Schliffe, der eine nach innen, der andere nach außen verjüngt, an den Elektroden angebracht sind. Der eine schützt gegen den Atmosphärendruck, der andere gegen den Überdruck in der Lampe. Außerdem ist die Wandstärke etwas größer, sonst würde die Lampe wegen des mit der Spannung wachsenden inneren Überdrucks explodieren.

Die Lebensdauer solcher Lampen ist geringer, da wegen der hohen Temperatur ein dunkler Beschlag an der Wand sich bildet, wahrscheinlich durch Zersetzung des Kieselsäureanhydrids. Später kommt noch die Entglasung des Quarzglases dazu.

1) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **20**, 567, 1906, Tabelle I.

Lemberg (Lwów), Phys. Inst. d. Tech. Hochschule.

(Eingegangen 9. Februar 1925).

Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit idealer Gase.

Von F. v. Hauer.

Die Boltzmannsche Gleichung

$$S = k \log W + \text{const.}$$

in ihrer ursprünglichen für ideale Gase geltenden Fassung sagt aus[1]), daß im stationären Zustande zwischen der thermodynamisch definierten Entropie des Gases und der Wahrscheinlichkeit für das Bestehen einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung der Molekel (der Maxwellschen) die angegebene Beziehung besteht. Die Gleichung läßt sich bekanntlich[2]) wesentlich verallgemeinern, indem man zeigt, daß wenn überhaupt eine Beziehung

$$S = f(W)$$

besteht, diese für ein abgeschlossenes System nur die obige Form annehmen kann. W läßt sich dabei als eine Funktion der beobachtbaren Koordinaten des Systems $(\lambda_1 \cdots \lambda_n)$ betrachten[1]), wenn wir unter W das Verhältnis $\frac{\vartheta}{\Theta}$ verstehen, wobei Θ eine sehr lange Beobachtungszeit bedeutet und ϑ derjenige Teil jener Beobachtungszeit, währenddessen die Koordinaten $\lambda_1 \cdots \lambda_n$ bestimmte vorgegebene Werte zwischen λ_1 und $\lambda_1 + \Delta\lambda_1 \cdots \lambda_n$ und $\lambda_n + \Delta\lambda_n$ annehmen.

1) L. Boltzmann, Vorl. üb. Gastheorie. 1. Teil.
2) M. Planck, Vorl. üb. d. Theorie der Wärmestrahlung.

Andrerseits lehrt die Thermodynamik, daß die Entropie der Masseneinheit eines idealen Gases als Funktion von Temperatur und (spezifischem) Volum gegeben ist durch den Ausdruck

$$S = c_v \log (\tau v^{2/3}) + \text{const.},$$

was wir auf die Form der Boltzmannschen Gleichung bringen können, indem wir $c_v = 3/2\,kn$ einführen (n = Anzahl der Molekel in der Masseneinheit) und schreiben

$$S = k \log \left(\tau^{\frac{3n}{2}} v^n\right) + \text{const.} \tag{1}$$

Unter τ und v verstehen wir dabei diejenigen Koordinaten λ des Systems, die dasselbe im makroskopischen Sinne charakterisieren.

Bei der Gegenüberstellung der verallgemeinerten Boltzmannschen Gleichung und Gleichung (1) drängt sich nun die Frage auf, ob wir darnach $\log \left(\tau^{\frac{3n}{2}} v^n\right)$ abgesehen von einer additiven Konstanten gleich setzen dürfen $\log (W)$ und unter W dabei im obigen Sinne die Wahrscheinlichkeit dafür verstehen, daß Temperatur und Volum des Gases bestimmte vorgegebene Werte τ und v annehmen. Von vornherein möchte man diese Frage verneinen, denn die Beziehung kann offenbar nur dann einen Sinn haben, wenn das Gas verschiedene Temperaturen (und Volumina) annehmen kann, was aber nicht möglich ist, wenn es ein abgeschlossenes System (also mit konstanter Energie) darstellt; als nicht abgeschlossenes System aber fällt es aus dem Rahmen des oben erwähnten Beweises. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Beziehung doch richtig bleibt und der Boltzmannschen Gleichung unter Umständen auch bei einem nicht abgeschlossenen System die hervorgehobene einfache Bedeutung zukommt.

Damit das betrachtete Gas die Möglichkeit hat, alle beliebigen Temperaturen anzunehmen, denken wir uns dasselbe mit einem Wärmereservoir verbunden, dessen Temperatur über alle Maßen hoch ist. Als dieses Wärmereservoir denken wir uns ein gleiches Gas, demnach von so hoher Temperatur, daß die

1) A. Einstein, Ann. **33**, 1275, 1910.

Temperatur des Gesamtsystemes (T) sehr groß ist gegen jede in Betracht zu ziehende Temperatur, also auch sehr groß gegen die Temperatur τ des betrachteten Gases. Außerdem soll dem Gase ein sehr großer Raum von Volumen V zur Verfügung stehen. Wir fragen uns nun nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine bestimmte Menge von 1 g (n Molekel) eine Temperatur zwischen τ und $\tau + \delta\tau$ hat und daß diese n Molekel innerhalb eines Volumens v sind. $\delta\tau$ müssen wir uns dabei als eine zwar sehr kleine, aber jedenfalls endliche Temperaturdifferenz vorstellen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n zufällig aus einem idealen Gas von der Temperatur T herausgegriffene Molekel eine mittlere Temperatur zwischen τ und $\tau + \delta\tau$ haben, habe ich in einer früheren Arbeit[1]) unter der alleinigen Annahme des Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnet, und zwar zu

$$W_n = K_n e^{-\frac{3n}{2}\frac{\tau}{T}} \cdot \tau^{\frac{3n}{2}-1} \delta\tau ,$$

wobei

$$K_n = \left(\frac{3n}{2T}\right)^{\frac{3n}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\left(\frac{3n-1}{2e}\right)^{\left(\frac{3n}{2}-1\right)}}$$

$$= \frac{3n-1}{2\sqrt{2\pi e}}\left(\frac{e}{T}\right)^{\frac{3n}{2}}$$

ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekel, das sich regellos innerhalb eines Volumens V bewegt, in einem hervorgehobenen Momente gerade innerhalb eines Teilvolumens v sich befindet, ist v/V, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dies für n Molekel gleichzeitig der Fall ist, ist $(v/V)^n$ und mithin die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n Molekel die mittlere Temperatur τ haben und dabei innerhalb des Volumens v sind

$$W = \frac{3n-1}{2\sqrt{2\pi e}}\left(\frac{e}{T}\right)^{\frac{3n}{2}} \cdot e^{\frac{3n}{2}\frac{\tau}{T}} \cdot \tau^{\frac{3n}{2}-1} \delta\tau \left(\frac{v}{V}\right)^n ,$$

wobei W wie notwendig eine reine Zahl ist, und somit

$$k \log W = \frac{3n}{2} k \left\{ \log \tau v^{2/3} - \frac{\tau}{T} + \frac{2}{3n} \log \frac{\delta\tau}{\tau} + \right.$$

$$\left. + 1 \log T V^{2/3} + \frac{2}{3n} \log \frac{3n-1}{2\sqrt{2\pi e}} \right\} .$$

Da T aus den oben angeführten Gründen über alle Maßen groß sein muß, so ist $\frac{\tau}{T}$ gegenüber dem ersten Glied des Klammerausdruckes zu vernachlässigen, desgleichen das nächste Glied, da $\delta\tau$ eine endliche Größe ist und der log durch die ungeheuer hohe Zahl n dividiert erscheint; die übrigen Glieder sind Konstante. Infolgedesssen erhalten wir, wenn wir wieder $c_v = \frac{3}{2} k n$ einführen

$$k \log W = c_v \log (\tau v^{2/3}) + \text{const.},$$

also bis auf eine additive Konstante gleich der thermodynamisch definierten Entropie S des Gases.

Es konnte somit unter der alleinigen Annahme des Maxwellschen Verteilungsgesetzes gezeigt werden, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Gas, das mit einem als Wärmereservoir von ungeheuer hoher Temperatur dienenden Gas in Wärmeaustausch steht, bestimmte, vorgegebene Werte von Temperatur und Volum annimmt, mit der Entropie des Gases durch die Boltzmannsche Gleichung verknüpft ist, ein Ergebnis, das weder aus der ursprünglichen, noch aus der verallgemeinerten Form der Boltzmannschen Gleichung abgelesen werden kann.

(Eingegangen 19 Februar 1925.)

1) Ann. d. Physik **47**, 365, 1915.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Abkühlung heißer Körper in Gasen und Flüssigkeiten.

Von R. Seeliger.

1. Einleitung.

In jedem physikalischen System, das aus Körpern von verschiedener Temperatur zusammengesetzt ist, findet ein Temperaturausgleich durch Energieströme statt. Besteht das System nur aus festen Körpern und aus materiefreien Raumteilen, so sind diese Ausgleichsvorgänge prinzipiell zu übersehen nach den Gesetzen der Strahlungstheorie und der Theorie der Wärmeleitung. Sehr viel verwickelter wird aber die Sachlage, wenn am Aufbau des Systems auch Flüssigkeiten oder Gase beteiligt sind, weil dann auch Konvektionsströme am Energietransport mitwirken können und in diesen eine Superposition von Wärmeleitungs- und von hydrodynamischen Vorgängen in Erscheinung tritt.

Wie die genauere Analyse ergeben hat, handelt es sich dabei um Vorgänge, die nur in allererster und roher Annäherung durch so einfache Ansätze zu beschreiben sind, wie sie bereits in der klassischen Wärmeleitungstheorie entwickelt worden und in jedem elementaren Lehrbuch als „äußere Wärmeleitung" behandelt sind. Bereits für den einfachsten Fall eines einzigen festen Körpers in einem allseitig unbegrenzten Medium treten für die theoretische Erfassung der Ausgleichsvorgänge sehr erhebliche Schwierigkeiten auf, die natürlich zunehmen für den Fall von mehr als einem sich abkühlenden festen Körper oder für den Fall eines begrenzten Mediums. Während man in den älteren mit derartigen Abkühlungsproblemen sich beschäftigenden und bis auf Newton zurückreichenden Arbeiten auf Grund von Messungen ein jeweils spezielles Zahlenmaterial gesammelt und durch empirische Interpolationsformeln lediglich eine Abhängigkeit des „Koeffizienten der äußeren Wärmeleitung" von den Versuchsbedingungen darzustellen versucht hat (als ein Beispiel von vielen sei etwa die Arbeit von Cardani (4) genannt), ist es in einem zweiten Stadium der Forschung gelungen, theoretische Ansätze für den Vorgang der Abkühlung aufzufinden, deren Prüfung an der Erfahrung dann erfolgreich vorgenommen werden konnte; der Begriff der äußeren Wärmeleitung ist aus diesen Ansätzen ganz verschwunden und an seine Stelle ein weniger summarischer komplizierterer Mechanismus getreten. Der Vorteil einer solchen nicht mehr rein empirischen Betrachtungsweise besteht vor allem darin, daß man nun auch Abkühlungsvorgänge einigermaßen quantitativ übersehen kann, die der unmittelbaren experimentellen Untersuchung schwer zugänglich sind oder für die noch keine direkten Messungen vorliegen.

Bei der Untersuchung des Wärmeverlustes eines allseitig von einer Flüssigkeit oder einem Gas umgebenen festen Körpers ist es nützlich und üblich, von vornherein den Wärmeverlust durch Strahlung abzuspalten. Dies kann geschehen entweder experimentell durch Abkühlungsversuche im hohen Vakuum oder durch Rechnung aus der Strahlungsgleichung des sich abkühlenden festen Körpers, wobei im allgemeinen der erstere Weg vorzuziehen sein wird. Man bezeichnet dann kurz als „Abkühlung" den gesamten Wärmeverlust abzüglich des Strahlungsverlustes (und wenn dies den Versuchsbedingungen nach nötig ist, natürlich auch abzüglich des Verlustes durch Wärmeleitung in unmittelbaren anstoßenden Festkörpern, wie Stromzuführungen, Stützen u. dgl.) und im speziellen als „natürliche Abkühlung" diesen Wärmeverlust in einem nicht durch äußere Mittel bewegten Medium im Gegensatz zu der „erzwungenen Abkühlung", bei welcher das Medium auf künstlichem Weg und unabhängig von der Temperatur des Körpers (z. B. durch Ventilatoren, Pumpen u. dgl.) in stationärer Strömungsbewegung gehalten wird.

Das Studium der Abkühlungsvorgänge in dem oben genannten Sinn ist nun vornehmlich für eine große Reihe praktischer Fragen von Interesse und ist wohl durch solche zuerst veranlaßt worden. Genannt seien als nächstliegende Beispiele etwa die Fragen, mit denen es die Heizungs- und die Kältetechnik zu tun hat, (Royds (25)) und bei denen es sich im Inneren der Heiz- bzw. Kühlkörper meist um künstliche, außen meist um natürliche Abkühlung handelt oder die Abkühlungsvorgänge an den Glühdrähten gasgefüllter Glühlampen. Daß auch Probleme rein wissenschaftlicher Natur mit den hier zu behandelnden häufig eng sich berühren, bedarf wohl kaum der eingehenderen Belegung. Kalorimetrische und thermometrische Messungen, in denen der zeitliche Verlauf der Versuche interessiert, vor allem aber auch die meisten stationären (nicht statischen) Temperatureinstellungen überhaupt gehören hierher, d. h. alle Aufgaben, bei denen das alte Problem der sog. „äußeren Wärmeleitfähigkeit" eine Rolle spielt. Zur Abgrenzung des Themas sei jedoch schon hier betont, daß in dem vorliegenden Bericht nicht nur die technische Seite der Fragestellung nicht behandelt werden, sondern daß auch nur die natürliche Abkühlung besprochen werden soll. An dieser lassen sich mit wenigen, gewisse hydrodynamische Dinge betreffenden Ausnahmen alle physikalisch wesentlichen Gesichtspunkte bereits erkennen; die künstliche Abkühlung wird Herr Schmekel in einem zweiten Bericht demnächst behandeln.

Bisher sind zwei Theorien soweit durchgeführt worden, daß sich mit der Erfahrung vergleichbare Ergebnisse gewinnen ließen. Sie gehen merkwürdigerweise von gerade entgegengesetzten Annahmen aus und seien als die „hydrodynamische Theorie" und als die „Gashauttheorie" bezeichnet; von dem Verhältnis dieser Theorien zueinander wird später ausführlich die Rede sein. In der ersteren wird angenommen, daß die Volumelemente des Mediums in der Umgebung des heißen Körpers geringere Dichte besitzen und deshalb auf sie neben dem räumlich konstanten hydrostatischen Druck ein Auftrieb wirkt, der eine nach den Gleichungen der Hydrodynamik zu errechnende Konvektionsströmung verursacht. Diese führt von der Oberfläche des heißen Körpers Wärme fort und zwar in der Weise, daß sich über sie eine Wärmeströmung nach den Gesetzen der Wärme-

leitung (die für ein bewegtes Medium erweitert sind) superponiert. Demgegenüber nimmt die Gashauttheorie an, daß den heißen Körper eine unbewegliche Schicht des Mediums umgibt und daß in dieser allein durch Wärmeleitung der gewöhnlichen Art, d. h. in einem relativ zur Körperoberfläche ruhenden Medium, der Transport von Wärme vom Körper in das Medium stattfindet.

2. Erste Fassung der hydrodynamischen Theorie.

Die hydrodynamische Theorie wurde aufgestellt und bereits bis zu brauchbaren Konsequenzen entwickelt von Boussinesq (2) (3). Als Vorläufer ist neben einem wenig ergiebigen Versuch von Oberbeck (17) die bekannte Lösung des Abkühlungsproblems von Lorenz (15) anzusehen, die für den speziellen Fall einer ebenen, vertikal stehenden Oberfläche bereits von ganz ähnlichen Ansätzen wie Boussinesq Gebrauch macht (vgl. dazu Wagner 26).

Die Durchführung der Theorie von Boussinesq führt naturgemäß auf mathematische Probleme — es handelt sich um die Lösung einer Randwertaufgabe für ein System simultaner partieller und im allgemeinen nicht linearer Differentialgleichungen — die nur in speziellen einfachen Fällen zu lösen sind. Die Bedeutung der Theorie liegt deshalb hauptsächlich darin, daß man durch eine einfache Transformation ihrer Ausgangsgleichungen zu gewissen bemerkenswerten Ähnlichkeitssätzen gelangen kann. Wenn wir zunächst die innere Reibung des abkühlenden Mediums unberücksichtigt lassen, erhalten wir mit den Abkürzungen:

h	Wärmeverlust pro Oberflächen- und Zeiteinheit	des Körpers
Θ	Temperaturdifferenz gegen Temperatur des Mediums in großer Entfernung	des Körpers
l	lineare Dimension	des Körpers
T	Temperaturdifferenz gegen Temperaturen in großer Entfernung	des Mediums
K	Wärmeleitfähigkeit	des Mediums
C	Wärmekapazität der Volumeinheit	des Mediums
a	Temperaturkoeffizient der Dichte ϱ	des Mediums

die Grundgleichungen der Theorie mit den üblichen Bezeichnungen der Hydrodynamik bzw. der Wärmeleitungstheorie in der Form:

$$\text{I.}\quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0;$$

$$\text{II.}\quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{du}{dt}; \quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial y} = -\frac{dv}{dt};$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial z} = -g \cdot a \cdot T - \frac{dw}{dt};$$

$$\text{III.}\quad \frac{dT}{dt} = \frac{K}{C} \cdot \Delta T.$$

IV. in großer Entfernung vom Körper

$$(P, u, v, w, T) = 0,$$

an der Oberfläche des Körpers

$$T = \Theta; \quad \lambda u + \mu v + \nu w = 0.$$

Die Gleichung I ist die bekannte Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik, und zwar in der speziellen Form für inkompressible Medien. Dies scheint zunächst im Widerspruch zu stehen mit der Grundannahme der Theorie, daß durch Dichteänderungen des Mediums Auftriebskräfte und damit Konvektionsströme entstehen. Mit Boussinesq muß man deshalb annehmen, daß Volumenänderungen des Mediums nur soweit eine Rolle spielen, als sie das Gewicht der Volumeneinheit ändern, d. h. mit der Erdbeschleunigung multipliziert sind. Damit wird die Gültigkeit der Theorie eingeschränkt auf nicht zu kleine Dimensionen des heißen Körpers oder auf nicht zu große Temperaturgradienten. Wieweit bei kleinen Körpern die Näherung reicht, kann allerdings ohne vollständige Diskussion der Differentialgleichungen nur der Vergleich mit den Erfahrungen zeigen. Die Gleichungen II sind die Bewegungsgleichungen der Hydrodynamik, in denen hier charakteristisch das Glied gaT ist, das den Auftrieb mißt. Gleichung III, die sich übrigens bereits bei Fourier (10) findet, ist die Wärmeleitungsgleichung, verallgemeinert für ein bewegtes Medium. Diese Erweiterung kommt dadurch zum Ausdruck, daß an Stelle des für ruhende Medien auftretenden partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial T}{\partial t}$ nun der totale, d. h. nach Raum und Zeit zu nehmende auf der linken Seite steht, der ausführlich geschrieben die Form hat

$$\frac{dT}{dt} = u\frac{\partial T}{\partial x} + v\frac{\partial T}{\partial y} + w\frac{\partial T}{\partial z}.$$

Die Gleichungen IV endlich enthalten die Grenzbedingungen, die nun natürlich teils kinematischer, teils thermischer Natur sind. Die erste formuliert, daß in hinreichend großer Entfernung vom Körper das Medium ruht und dort denselben Druck sowie dieselbe Temperatur hat wie ohne Gegenwart des Körpers und müßte für ein begrenztes Gefäß natürlich entsprechend modifiziert werden; die zweite sagt aus, daß an der Körperoberfläche die Mediumtemperatur gleich der Körpertemperatur ist, und daß die hydrodynamischen Strömungslinien senkrecht zur Körpernormale ($\lambda\mu\nu$) stehen.

Man erkennt durch einfache Ausrechnung leicht, daß durch die Substitutionen

$$\text{V.}\quad (\xi, \eta, \zeta) = \left(\frac{C^2}{K^2} a\Theta\right)^{1/3} (x, y, z)$$

$$\Xi = \Theta T, \quad P = \varrho \cdot \left(\frac{a \cdot \Theta \cdot K}{C}\right)^{2/3} \cdot \Pi,$$

$$(u, v, w) = \left(\frac{\Theta \cdot a \cdot K}{C}\right)^{1/3} (U, V, W).$$

aus den Gleichungen I—III ganz analog gebaute entstehen, welche die Größen Θ, a, K, C, ϱ nicht mehr enthalten und deshalb ganz allgemein für jedes Medium und jede Temperatur Θ des Körpers gelten. Die genannten Substitutionen enthalten allerdings ebenfalls eine Beschränkung, da implizite angenommen werden muß, daß die Größen K und C Konstante sind, also insbesondere von der Temperatur nicht abhängen. Physikalisch dürfte auch dies darauf hinauskommen, daß keine zu großen Temperaturgradienten auftreten. Führt man durch dieselben Substitutionen die Transformation der Randbedingungen IV durch, so nehmen auch diese analoge von allen Konstanten unabhängige Formen an, wenn man zugleich den heißen Körper geeignet ähnlich vergrößert. Man findet so den Ähnlichkeitssatz: Es ist

$$h \text{ prop. } \Theta^{4/3} (K C^2 a)^{1/3}, \tag{1}$$

wenn

$$l \text{ prop. } \left(C^2 a \cdot \frac{\Theta}{K^2}\right)^{-1/3}. \tag{2}$$

Man kann nun allerdings nur unter Benutzung der empirisch gefundenen Abhängigkeit des h von Θ daraus nach dem Vorgang von Boussinesq ableiten, wie nun nicht für einen ähnlich vergrößerten, sondern für denselben Körper h von Θ, K, C und a abhängt. Einfacher und insofern allgemeiner als man auch noch die Abhängigkeit von l erhält, gelingt die Ableitung eines Ähnlichkeitssatzes nach der bekannten Methode der Dimensionalvergleichung, die Davis (6) angewendet hat. Benutzt man die Voraussetzung der Boussinesqschen Theorie, daß h nicht von ϱ abhängt, und von a und g nur in der Verbindung des Produktes (ag), so hat man allgemein anzusetzen:

$$h = K^m C^n \Theta^r (a g)^p \cdot l^q \tag{3}$$

und findet aus der Vergleichung der Dimensionen rechts und links, daß h die Form haben muß

$$h = \frac{K\Theta}{l} \cdot F\left(C^2 g \cdot l^3 a \cdot \frac{\Theta}{K^2}\right). \tag{4}$$

Die Funktion F läßt sich bestimmen, wenn man empirisch die Abhängigkeit des h von einer der im Argument enthaltenen Konstanten kennt, wobei alle anderen unverändert zu lassen sind.

Alle diese Betrachtungen gelten, wie bereits erwähnt wurde, nur unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen, die ihren Anwendungsbereich einschränken; doch geht diese Einschränkung nicht so weit, wie man vielleicht zunächst denken sollte und wir werden später (S. 292) auch in der Tat sehen, daß bereits durch die Theorie in dieser einfachen Form recht viele Messungsergebnisse befriedigend dargestellt werden können. Was zunächst die Vernachlässigung der inneren Reibung anlangt, so ergeben die Betrachtungen des nächsten Abschnitts, daß für alle Medien, in denen $C\nu/K$ (ν = kinematischer Reibungskoeffizient) denselben Wert hat, die allgemeinen unter Berücksichtigung der inneren Reibung geltenden Modellregeln unmittelbar übergehen in die spezielleren hier gefundenen. Damit ist die Anwendung dieser ermöglicht bereits für alle Gase mit jeweils einatomigen, zweiatomigen usw. Molekülen, da für diese $C\nu/K$ nach bekannten Ergebnissen der kinetischen Gastheorie (oder ebenfalls nach Ähnlichkeitsbetrachtungen, vgl. Weber (27)) jeweils denselben konstanten Wert hat. Zu bedenken ist dabei, daß für Gase $c'\eta/k$ konstant ist, wo c' die spez. Wärme in der üblichen Definition, η der Reibungskoeffizient ist: da hier C die spez. Wärme der Volumeneinheit bedeutet, ist $c' = C/\varrho$ und also

$$c'\eta/K = C \cdot \eta/\varrho \cdot K = C\nu/K.$$

Man kann sich den formalen Befund, daß die innere Reibung aus den Transformationsgleichungen herausfällt, wenn $C\eta/K$ konstant ist, wohl dadurch verständlich machen, daß mit einer Änderung von η, d. h. mit einer Änderung der Intensität der Konvektionsströme eine gleichsinnige Änderung von K, d. h. eine entgegengesetzt gerichtete Änderung der Intensität der Wärmeleitungsströme verbunden ist und hierdurch eine weitgehende Kompensation eintritt. In ähnlicher Weise kann man sich übrigens (Boussinesq (2) und Compan (5)) durch eine teilweise Kompensation entgegengesetzt wirkender Effekte verständlich machen, daß die Abkühlung mit Abnahme der Gasdichte nur verhältnismäßig langsam abnimmt; einerseits nimmt zwar die Wärmekapazität der von dem heißen Körper aufsteigenden Gasmassen ab, andererseits aber nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zu. Eine zweite Vernachlässigung in den Grundlagen der Theorie war die, daß die eingehenden Konstanten unabhängig von der Temperatur sind und daß g und a nur in der Verbindung (ga) auftreten. Die physikalische Bedeutung dieser Einschränkungen wurde bereits oben besprochen.

3. Erweiterung der hydrodynamischen Theorie.

In drei ausführlichen Untersuchungen hat Davis (6) (7) (8) die Ansätze von Boussinesq

soweit vervollständigt, daß die eben genannten Mängel recht weitgehend behoben zu sein scheinen. Diese Vervollständigung geht nach zweierlei Richtung. Einmal wird die innere Reibung des abkühlenden Mediums berücksichtigt, und zwar von Anfang an und in strenger Form durch Benutzung der bekannten hydrodynamischen Gleichungen für reibende Flüssigkeiten; ferner aber wird die räumliche Konstanz der eingehenden Konstanten, d. h. physikalisch ihre Temperaturunabhängigkeit, nun nicht mehr vorausgesetzt, sondern wenigstens für Gase aus den von der kinetischen Gastheorie gelieferten Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} K &= K_0 \cdot C \cdot \eta \\ \eta &= K T^{1/2}/(1 + BT) \\ C &= A \cdot (1 + \alpha T) \\ \varrho &= 273 \varrho_0 / T \end{aligned}\right| \qquad (5)$$

die Abhängigkeit von der Temperatur entnommen und insofern berücksichtigt, als die einer Mitteltemperatur im Medium entsprechenden Werte verwendet werden. Der Erfolg der ersten Erweiterung ist vorauszusehen und besteht darin, daß nun auch die Vorgänge in Flüssigkeiten wenigstens bis zu nicht zu hohen Temperaturen des heißen Körpers der theoretischen Erfassung zugänglich sind und damit der Geltungsbereich der Modellregeln bezüglich der Variation von $C\nu/K$ ganz außerordentlich erweitert wird. Der Erfolg der zweiten Erweiterung läßt sich nicht so unmittelbar voraussehen und kann erst durch einen Vergleich mit der Erfahrung erkannt werden. Wie dieser aber — die Einzelheiten werden in Abschn 6 besprochen — zeigt, scheint nun für Gase dadurch auch der Bereich der hohen Temperaturen und kleinsten Körperdimensionen der hydrodynamischen Theorie zugänglich zu sein, der vordem der Gashauttheorie (Abschn. 4) vorbehalten schien.

Die Betrachtungen zur Ableitung von Modellregeln unter Berücksichtigung der inneren Reibung verlaufen ganz analog den früheren und können wieder entweder an die Differentialgleichungen und deren Transformation oder an Dimensionalbetrachtungen anschließen (6) (8). Im ersteren Fall lauten die den Gl. I—III, S. 284 entsprechenden nun (ν = kinematischer Reibungskoeffizient):

$$\text{I}' \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

$$\text{II}' \quad \frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{du}{dt} + \nu \Delta u, \ldots$$

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\partial P}{\partial z} = -gaT - \frac{dw}{dt} + \nu \Delta w$$

$$\text{III}' \quad \frac{dT}{dt} = \frac{K}{C} \cdot \Delta T.$$

Die Grundbedingungen IV bleiben unverändert und die Transformationsgleichungen werden nun entsprechend den Gl. V, S. 285:

$$\text{V}' \quad (\xi, \eta, \zeta) = \left(\frac{\Theta g a C}{K \nu}\right)^{1/3} \cdot (x, y, z),$$

$$\Xi = \Theta T; \quad P = \varrho \cdot \left(\frac{\Theta^2 a^2 g^2 K \nu}{C}\right)^{1/3} \Pi$$

$$(u, v, w) = \left(\frac{\Theta g a K^2}{c^2 \nu}\right)^{1/3} (U, V, W).$$

Setzt man dies in die Differentialgleichungen I′—III′ ein, so sieht man, daß man wiederum diesen ganz analog gebaute, jedoch keine individuellen Konstanten mehr enthaltende erhält unter zwei Bedingungen. Entweder muß $C\nu/K = 1$ sein, wodurch die Transformation (angenähert) auf Gase beschränkt bleibt, oder aber, und dies ist viel wichtiger und eröffnet den Weg zur Behandlung der Flüssigkeiten, es müssen $du/dt \ldots dw/dt$ zu vernachlässigen sein gegen $\nu \Delta u \ldots \nu \Delta w$. Physikalisch heißt dies, daß entweder die Reibung groß oder die Temperatur nicht zu hoch sein muß. Verfährt man ganz ebenso mit den Randbedingungen, so erhält man ähnliche Vorgänge bei gleichzeitiger ähnlicher Veränderung des heißen Körpers. Es ergibt sich so die Modellregel, daß

$$h \text{ prop. } K\Theta \cdot \left(\frac{\Theta g a C}{K \nu}\right)^{1/3} \text{ wenn } l \text{ prop. } \left(\frac{\Theta g a C}{K \nu}\right)^{-1/3} \qquad (6)$$

oder zusammengefaßt, daß

$$h = \frac{K\Theta}{l} \cdot F(l^3 \cdot \Theta g a C / K \nu). \qquad (7)$$

Wenn $C\nu/K$ eine Konstante ist, kann man in (6) und (7) ν eliminieren und durch K/C ersetzen und erhält dann, wie bereits oben angegeben wurde genau die Formeln (1) und (2) S. 285. Dimensionalbetrachtungen (zuerst vorgeschlagen von Rayleigh (23) für künstliche Abkühlung; durchgeführt von Davis), führen analog wie früher zu der allgemeineren Modellregel

$$h = \frac{K\Theta}{l} \cdot F(l^3 \cdot \Theta g a C^2 / K^2) \cdot f(C\nu/K). \qquad (8)$$

Unter der Annahme, daß g und ν nur in der Kombination g/ν eingehen, wird (8) mit (7) identisch; physikalisch bedeutet diese Annahme, daß die stationäre Strömung entsteht durch das Gleichgewicht zwischen der Wirkung von Schwerkraft und Reibungskraft. Für $C\nu/K$ = const wird natürlich (8) wieder identisch mit (4) S. 285.

Die Modellregeln lassen sich endlich für spezielle Körperformen noch etwas einfacher schreiben. Im Hinblick auf die Ausführbarkeit von Versuchen verdient hier am meisten Inter-

esse die Form des (horizontalen) Kreiszylinders. Da hier h unabhängig von der Länge ist, kann man als charakteristische Körperdimension den Zylinderdurchmesser d einführen und erhält dann für den Wärmeverlust H pro Längeneinheit und Grad Temperaturdifferenz aus der allgemeinen Formel (8) die folgende

$$H = K \cdot F\,(C^2 g d^3 a \Theta / K^2)\, f\,(C\nu/K) \qquad (9)$$

bzw. aus (7)

$$H = K \cdot F \cdot (d^3 \Theta g a C / K \nu). \qquad (10)$$

Speziell für den Vergleich verschiedener Gase kann man unter Weglassung der dann gleichgültigen Konstanten g und a und nach Ersatz von K durch $C \cdot \nu$ schreiben

$$H = K \cdot F\,(d^3 \Theta / \nu^2). \qquad (11)$$

Für K und ν sind hierin für den Fall hoher Körpertemperatur wie oben schon erwähnt, in erster Näherung die nach der Gl. (5) berechneten Mittelwerte zu setzen.

Anschließend sei eine ebenfalls aus Dimensionsbetrachtungen abgeleitete Formel von Rice (24) nur kurz erwähnt, da ihre Ableitung in der mitgeteilten vorläufigen Notiz nicht angegeben ist; sie hat die Form

$$H = \alpha \cdot (K/\nu\varrho \cdot C)^{\beta}\,[\nu/(a g \Theta)^{1/2} l^{3/2}]^{\gamma},$$

worin α, β und γ empirisch zu bestimmende Konstante sind, die für horizontal liegende Zylinder zu 2,12, 0,25 und 0,50 angegeben werden.

4. Die Gashauttheorie.

Der Geltungsbereich der hydrodynamischen Theorie ist durch die zuletzt besprochenen Verbesserungen sicherlich erheblich erweitert worden. Man kann ihn jedoch, wie wir sahen, nur in speziellen Fällen wirklich abschätzen und insbesondere z. B. für hohe Temperaturen und kleine Körperdimensionen kann (auch für den spziellen Fall der Gase) nur ein Vergleich mit der Erfahrung zeigen, wieweit die Voraussetzungen der Theorie noch erfüllt sind. Dazu kommt, daß in der derzeitigen Gestalt, d. h. ohne tatsächliche Integration der Differentialgleichungen, die der Theorie zugrundeliegen, keine numerischen Werte, sondern nur Modellregeln zu erhalten sind und man deshalb aus der Theorie, insofern wenigstens die greifbaren Ergebnisse in Betracht kommen, nicht viel mehr entnehmen kann als eine allerdings sehr schöne und anschauliche Interpretation allgemeiner Dimensionalbetrachtungen. Gerade für die Fälle kleiner Körperdimension und hoher Temperatur, für welche die Brauchbarkeit der hydrodynamischen Ansätze theoretisch noch zweifelhaft sein kann, hat nun Langmuir (13) von scheinbar ganz anderen Vorstellungen ausgehend, eine Theorie der Abkühlung in Gasen aufgestellt (bereits in seiner Göttinger Dissertation (12) vorgeschlagen) und dann (14) weiter entwickelt). Langmuir nimmt an, daß mit steigender Temperatur die Abkühlung durch Konvektionsströme immer mehr zurücktritt gegen die durch Wärmeleitung, und daß sich die Verhältnisse bei genügend hoher Temperatur so auffassen lassen, als ob um den heißen Körper eine Gasschicht oder Gashaut läge, die als unbeweglich angesehen werden kann, und in der nur die Wärmeleitung die Energie des heißen Körpers dissipiert. An der Außenseite dieser Gashaut ist natürlich die Abkühlung durch Konvektionsströme nach wie vor wirksam und sogar wesentlich, da sie dort die Temperatur sehr nahe auf dem für große Entfernung vom heißen Körper geltenden Wert hält. Man kann sich die Verhältnisse auch physikalisch einigermaßen anschaulich machen in folgender Weise. Steigert man nur die Temperatur, so nimmt mit abnehmender Gasdichte die Kraft, welche die Konvektionsströme antreibt (d. h. der Auftrieb), ab, die in Bewegung zu setzenden Gasmassen nehmen aber ebenfalls ab, so daß die Beschleunigungen ungefähr dieselben bleiben. Zugleich aber nimmt die Wärmekapazität der Gasmassen und damit ihr Abkühlungsvermögen ab und vor allem aber die innere Reibungskraft nach der kinetischen Gastheorie zu, so daß die Wirksamkeit der Konvektion rasch kleiner wird. Andererseits nimmt die Wärmeleitung zu, so daß man also in der Tat bei genügend hohen Temperaturen in ein Gebiet kommt, in dem nur noch die Wärmeleitung eine Rolle spielt. Dasselbe gilt, wenn man bei konstanter Temperatur die Dimensionen des Körpers genügend verkleinert; man erkennt dies aus Dimensionalbetrachtungen oder anschaulicher daraus, daß mit abnehmender Körpergröße für die an den Körper grenzende Gasschicht das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ständig zunimmt. Verringert man hingegen nur den Druck, so bleiben die Reibung und die Wärmeleitung, die vom Druck unabhängig sind, ungeändert, und man kommt deshalb nun nicht in ein Gebiet, in dem die Langmuirsche Vereinfachung anzuwenden ist.

Durch derartige Betrachtungen läßt sich natürlich die quantitative Richtigkeit der Langmuirschen Voraussetzungen nicht beweisen, da hierüber eben auch nur die vollständige Lösung der durch die Temperaturabhängigkeit insbesondere von K und η entprechend erweiterten Differentialgleichungen der hydrodynamischen- und der Wärme-Strömung Aufschluß geben könnte. Man gelangt aber nun zu

einer richtigen Beurteilung des Verhältnisses der beiden „scheinbar“ ganz verschiedenen Theorien zu einander und kann dieses wohl so formulieren, daß die hydrodynamische Theorie in ihrer allgemeinen Form, d. h. bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der eingehenden Konstanten bereits in den Differentialgleichungen, stets und für alle speziellen Fälle gültig ist, und daß die Ansätze von Boussinesq einerseits, der von Langmuir andererseits lediglich brauchbare und der Diskussion zugängliche Näherungen dieser Theorie für zwei extreme Fälle darstellen. Die Erweiterung von Davis nimmt ihres größeren Geltungsbereiches wegen eine vermittelnde Stellung ein, wobei es nicht von vornherein zu entscheiden ist, wieweit sie auch noch in das Langmuirsche Gebiet hineinreicht.

In diesem Zusammenhang ist die Frage von Interesse, ob man nicht durch optische Methoden direkten experimentellen Aufschluß über die Strömungsverhältnisse in der Umgebung des heißen Körpers gewinnen könnte. Qualitativ läßt sich die Existenz der aufsteigenden Konvektionsströme ohne Schwierigkeit demonstrieren, eingehender und insbesondere in Hinblick auf die Annahmen der Gashauttheorie scheinen sich damit jedoch nur Ray u. Pramanik (für Luft) und Nelson (für Wasser, Alkohol, Olivenöl und Glyzerin) beschäftigt zu haben. Nelson (16) hat für die Strömungsvorgänge in der Umgebung eines elektrisch geheizten dünnen Drahtes durch direkte photographische Aufnahmen in parallelem Licht sowohl wie durch ein der Schlierenmethode ähnliches Abbildungsverfahren Bilder der Strömungslinien erhalten; für die Existenz einer feststehenden Schicht direkt an der Drahtoberfläche läßt sich aus den Bildern jedoch kaum mehr als ein wenig deutlicher Hinweis entnehmen. Auch die von Ray u. Pramanik (21) nach ähnlichen Methoden für die Abkühlung von Drähten in Luft erhaltenen photographischen Bilder zeigen, wenigstens in den Reproduktionen, die Existenz der unbewegten Haut nicht deutlich. Überzeugender ist die Sondierung der Temperaturverteilung um die Drähte mit Hilfe feiner Thermoelemente, die sehr anschaulich die Voraussetzungen der Langmuirschen Theorie bestätigt und die geschlossenen Isothermenflächen zeigt.

Ein zwar indirekter aber recht überzeugender Beweis, den bereits Langmuir selbst angeführt hat, ist hingegen für die Existenz einer unbewegten Haut daraus zu entnehmen, daß die Abkühlung für horizontale und vertikale Lage des Drahtes praktisch dieselbe ist.

Die Durchführung der Rechnungen im einzelnen verläuft nach Langmuir folgendermaßen. Ist $K = K(T)$ der Wärmeleitungskoeffizient des Gases, so ist der Wärmefluß durch ein Flächenelement ds mit der Normalen dn

$$dq = K \cdot ds \cdot \frac{dT}{dn}. \tag{12}$$

Ist dq auf einer jeden Isothermenfläche s konstant, so wird der Wärmefluß durch eine solche Fläche s

$$q = s \cdot K \frac{dT}{dn}. \tag{13}$$

Für den stationären Zustand muß q für alle isothermen Flächen s denselben Wert haben, so daß man durch Integration zwischen zwei Flächen s_1 und s_2, deren Temperaturen T_1 und T_2 sind und auf denen die Normalenlänge die Werte n_1 und n_2 hat, erhält

$$q\int_{n_1}^{n_2}\frac{dn}{s} = \int_{T_1}^{T_2} K\,dT. \tag{14}$$

Es sei nun im speziellen s_0 die Oberfläche des heißen Körpers, s_1 die äußere Oberfläche der Gashaut, T_0 die Temperatur des heißen Körpers und T_1 die Gastemperatur auf s_1. Dann erhält man für die drei Körperformen mit univariablem Temperaturfeld

a) Ebene

$s = 1$ unabhängig von $n\,(= x)$

B = Dicke der Gashaut,

$$q = K \cdot \frac{dT}{dx};$$

$$q = \frac{\int_{T_0}^{T_1} K\,dT}{B} = \frac{\varphi(T_0, T_1)}{B}. \tag{15}$$

b) Zylinder

$s = 2\pi r$

$a/2$ = Radius d. Körpers;

$b/2$ = Radius d. Gashaut

$$q = 2\pi r K \frac{dT}{dr}$$

$$q = 2\pi \frac{\int_{T_0}^{T_1} K\,dT}{\int_{a/2}^{b/2} \frac{dr}{r}} = \frac{2\pi\varphi(T_0, T_1)}{\ln b/a}. \tag{16}$$

c) Kugel

$s = 4\pi r^2$

$a/2$ = Radius d. Körpers;

$b/2$ = Radius d. Gashaut

$$q = 4\pi r^2 \cdot K \frac{dT}{dr};$$

$$q = 4\pi \frac{\int\limits_{T_0}^{T_1} K dT}{\int\limits_{a/2}^{b/2} \frac{dr}{r^2}} = \frac{2\pi\varphi(T_0, T_1)}{1/a - 1/b}. \qquad (17)$$

Der Wärmeverlust q des Körpers hängt also in allen drei Fällen bei gegebener Temperatur T_0 und gegebener Größe a von der Dicke der Gashaut und von der Temperatur T_1 der äußeren Oberfläche der Gashaut ab; dies ist physikalisch ohne weiteres einzusehen, ebenso daß T_0 und T_1 nicht einzeln, sondern nur in der Verbindung $\varphi(T_0, T_1)$ in die Formeln eingehen, die für konstantes K übergeht in eine der Temperaturdifferenz $T_0 - T_1$ der beiden Oberflächen der Gashaut proportionale Größe. Langmuir behandelt nur die Abkühlung an Zylindern (dünnen Drähten) und geht nun, um die Formel (16) praktisch verwerten zu können, folgendermaßen vor. Er nimmt hypothetisch an, daß für ebene und zylindrische Begrenzungsflächen unabhängig von der Krümmung a der Körperoberfläche sowohl T_1 wie der Gradient von T an der äußeren Oberfläche der Gashaut denselben Wert haben. Dann folgt also aus den Beziehungen (15) und (16), die wir in der Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} r \cdot K \frac{dT}{dr} &= \frac{\varphi(T_0, T_1)}{\ln b/a} \\ K \frac{dT}{dx} &= \frac{\varphi(T_0, T_1)}{B} \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Da T_1 und deshalb für $x = B$ bzw. $r = b/2$ auch K in beiden Gleichungen denselben Wert haben sollen und dort auch $dT/dr = dT/dx$ sein soll, folgt, daß

$$b \cdot \ln b/a = 2B. \qquad (19)$$

Es ist dies also eine Beziehung zwischen den Dicken der Gashaut an einer ebenen und an einer zylindrischen Oberfläche. Wenn man dieselben Verknüpfungsbedingungen für Ebene und Kugel annimmt, so erhält man analog

$$\frac{b^2}{2}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right) = B. \qquad (19a)$$

Durch die Gl. (19) und (19a) ist eine Beziehung zwischen den Dicken der Gashäute an den Körpern verschiedener Form gegeben, die zusammen mit Gl. (15)—(17) die Abkühlung an allen liefert, wenn sie für eine bekannt ist. Zur Berechnung des Absolutwertes der Abkühlung muß man also nur noch kennen die Dicke einer Gashaut und die Größe $\varphi(T_0, T_1)$. Diese aber ist zu berechnen aus der gaskinetisch bekannten Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens K, wenn man für die Temperatur T_1 der äußeren Grenze der Gashaut die Temperatur in großer Entfernung vom heißen Körper, d. h. die Temperatur des Beobachtungsraumes, ansetzen darf, und es ist diese Funktion von Langmuir für einige Gase übersichtlich tabuliert.

Unbekannt ist also nur noch die Gashautdicke an einem der genannten Körper. Aus Messungen der Abkühlung an Drähten von verschiedenen Durchmessern und verschiedenen Temperaturen hat nun Langmuir die Hautdicke B für ebene Oberfläche berechnet und gefunden, daß B unabhängig von der Körpertemperatur T_0 ist und nur von der Natur des Gases abhängt; es ergab sich bei Atmosphärendruck für Luft der Wert $B = 0{,}43$ cm, für Wasserstoff $B = 3{,}05$ cm. Das überraschende Ergebnis der Temperaturunabhängigkeit von B kann man sich anschaulich nur schwer verständlich machen; man wird es vorläufig als einen unter Benutzung der übrigen Annahmen der Theorie folgenden empirischen Befund hinnehmen müssen, der die Verhältnisse allerdings sehr vereinfacht. Neuerdings hat zwar Rice (vgl. S. 287) aus Dimensionsbetrachtungen allgemeine Formeln für die Gashautdicke abgeleitet, die nur Konstanten des Mediums enthalten; sie können aber natürlich nicht als Beweis des Ergebnisses von Langmuir angesehen werden.

5. Erweiterungen der Gashauttheorie.

Wenn man die Theorie in der einfachen, bisher besprochenen Form auf niedere Drucke anwenden will, stößt man auf eine überraschende Schwierigkeit. Berechnet man nämlich nach Gl. (16) die Dicke der Gashaut aus den gemessenen Wärmeverlusten, so findet man eine rapide Zunahme mit abnehmendem Gasdruck, wie dies z. B. die folgenden Zahlen für einen Zylinder von 0,007 cm Durchmesser im Wasserstoff zeigen:

p	$2\pi/\ln b/d$	b
750 mm	1,25	1,08 cm
200	0,88	9,0
100	0,72	45,0
50	0,56	530,0

in denen b der Durchmesser, d. h. also abzüglich des hier zu vernachlässigenden Radius des heißen Drahtes die doppelte Dicke der Gashaut ist. Es würde also schon bei Drucken von etwa 200 mm abwärts die Gashaut über das den heißen Draht umschließende Gefäß, das in diesen Versuchen einen Durchmesser von 7 cm hatte, hinausreichen, d. h. der Wärmeverlust würde kleiner sein, als er sich ohne Konvektionsströme

nur aus der Wärmeleitung allein berechnet. Wenn auch die Folgerung, die Langmuir daraus gezogen hat, daß nämlich die Konvektionsströme bei diesen Drucken überhaupt keine Rolle mehr spielen, nicht zwingend ist, so ist doch eine andere Folgerung von großer Bedeutung. Er schließt nämlich aus dem genannten Befund (primär kommt die Abnahme des errechneten Wertes von $2\pi/\ln b/d$ hier in Betracht), daß sich bei tieferen Drucken an der Oberfläche eines heißen Körpers ein Temperatursprung ausbildet, derart, daß an der Oberfläche zunächst eine Gasschicht I liegt, in der die Ansätze der klassischen Theorie der Wärmeleitung nicht gelten und an diese erst eine Schicht II sich anschließt mit kontinuierlichem Temperaturabfall und Wärmetransport nach den üblichen Wärmeleitungsgesetzen. Die Vorgänge in der Schicht I lassen sich nach dem Muster der bekannten Arbeiten von Smoluchowski und Knudsen verstehen, deren hier wesentliches Ergebnis in dem Nachweis der Existenz eines solchen Temperatursprunges zu sehen ist. Für einen zylindrischen Körper vom Durchmesser a ergibt die Rechnung für die von der Längeneinheit durch die Temperatursprungschicht abgeführte Wärmemenge in Kalorien

$$Q = \pi \cdot a \cdot \frac{C_v}{M} \alpha \cdot \Delta T \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi R \cdot T_0}} \cdot p,$$

worin M das Molekulargewicht, C_v die Molwärme und α der Knudsensche Akkommodationskoeffizient des Gases, T_0 die Temperatur des Körpers und ΔT der Temperatursprung ist. Andererseits läßt sich q ganz ebenso wie früher berechnen, wenn man nun nur an Stelle des damals benutzten Durchmessers a des Körpers einen fiktiven Durchmesser $(a + a')$ und an Stelle von T_0 den Wert $T_0 - \Delta T$ benutzt, wo a' die Dicke der Temperatursprungschicht I und ΔT der Temperatursprung ist. Wie Langmuir zeigt, findet man mit $a'/2 = \lambda$ = mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle gute Übereinstimmung der aus beiden Formeln und aus dem gemessenen Wert von q sich ergebenden Größen von ΔT. Die folgende Tabelle für Stickstoff und für einen Draht von 0,007 cm Durchmesser auf der Temperatur von 2400° abs. möge die Verhältnisse an einem Beispiel quantitativ veranschaulichen:

p (mm Hg)	750	200	100	50	10	1
λ (cm)	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
ΔT (Grad)	40	135	240	336	845	1575

Durch diese Überlegungen ist u. U. die Möglichkeit gegeben, den Wärmeverlust für alle Radien und Drucke rechnerisch zu finden, denn es ist

$$q = 2\pi \frac{\varphi(T_0 - \Delta T, T_1)}{\ln \dfrac{b}{a + 2\lambda}} \qquad (20)$$

nach der Theorie in der ursprünglichen einfachen Form und

$$Q = q = \Delta T \cdot f(a, p) \qquad (20a)$$

aus der Theorie des Temperatursprungs. Wenn nun das den Draht umschließende Gefäß dem heißen Körper geometrisch ähnlich und kleiner als die Gashaut ist, so ist in der ersten Gleichung $b = D$ = Durchmesser des Gefäßes zu setzen und es liefern dann die beiden Gleichungen durch Elimination von ΔT eine Gleichung für q.

Durch die Berücksichtigung des Temperatursprunges an der Oberfläche des heißen Körpers ist ein neuer, der hydrodynamischen Theorie auch in ihrer allgemeinen Form fremder Gesichtspunkt hinzugekommen. Allerdings wird nur bei tiefen Drucken ein nennenswerter Einfluß zu erwarten sein; hier aber können, wie die oben angegebenen Zahlen für ΔT zeigen, durch die Annahme der einfachen Grenzbedingung Temperatur des Gases = Temperatur des Körpers erhebliche Fehler entstehen. Daß bei tiefen Drucken und hohen Temperaturen unter Umständen noch eine andere Erweiterung prinzipieller Natur notwendig werden kann, hat ebenfalls Langmuir (14) bereits bemerkt. Man erkennt dies am besten, wenn man bei jeweils konstanter Temperatur des Körpers die Abkühlung in Abhängigkeit vom Druck betrachtet. In Stickstoff zeigt sich eine stetige Abnahme mit abnehmendem Druck, in Wasserstoff hingegen findet man bei hohen Temperaturen Kurven der in Fig. 1 (für einen Wolframdraht von 0,007 cm Durchmesser) gezeichneten Art, die ein Ansteigen der Abkühlung mit abnehmendem Druck zeigen. Parallel damit geht, daß man dann die abfließende Wärmemenge nicht mehr wiedergeben kann durch die einfache Formel (16) bzw. (20). Langmuir hat diesen Befund gedeutet durch die Wirkung einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation des Gases und seine Theorie entsprechend erweitert (14). Die Grundlagen dieser theoretischen Entwicklungen sind kurz die folgenden. Man kann die insgesamt abfließende Wärmemenge q teilen in zwei Summanden $q_w + q_D$, von denen q_w durch die normale Wärmeleitung bedingt und nach Gl. (20) darzustellen ist, während q_D dem

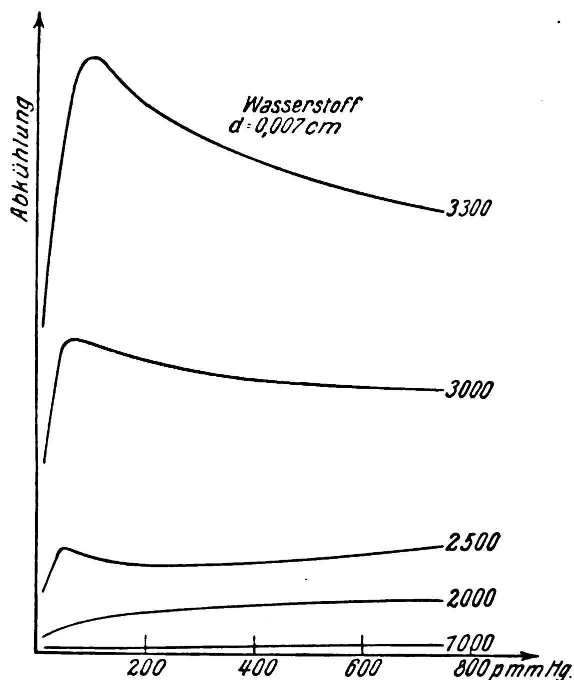


Fig. 1.

Dissoziationseffekt zuzuschreiben ist. Es ist das die Energie, die von dem heißen Körper fortgeführt wird dadurch, daß von den auftreffenden Gasmolekülen ein Teil im oder am Draht dissoziiert wird und den Draht als Atome verläßt. Treffen N_1 Moleküle in der Zeiteinheit den Draht, von denen der Bruchteil $\alpha_1 N_1$ absorbiert wird, und diffundieren aus dem Drahtinneren andererseits N_2 Moleküle an seine Oberfläche, von denen der Bruchteil $\alpha_2 N_2$ den Draht verläßt, so ist im Gleichgewicht

$$q_D = W_D \cdot (\alpha_1 N_1 - \alpha_2 N_2), \qquad (21)$$

wenn W_D die Dissoziationswärme von 1 g Gas ist. Die vier Unbekannten α_1, α_2, N_1, N_2 lassen sich ausdrücken durch andere gaskinetisch bekannte oder der Messung zugängliche Größen. Es muß hier genügen, die Schlußformel anzuschreiben und kurz zu erläutern, nämlich:

$$x = \sqrt{\frac{T_2}{T_a}} \cdot \frac{q_D^2(Bp + C)}{p - q_D(Bp + E)}, \qquad (22)$$

worin x der Dissoziationsgrad des Gases außerhalb des Drahtes, p der Gasdruck, T_2 bzw. T_a die Temperatur des heißen Körpers bzw. des Gases an der äußeren Grenze der Temperatursprungschicht und endlich B, C, E ziemlich verwickelte Ausdrücke sind, die neben T_a und W_D nur noch Formfaktoren des Körpers und gaskinetische Konstanten enthalten. Aus Vereinfachungen bei niedrigen bzw. hohen Drucken und Temperaturen lassen sich geeignete Kombinationen von Messungen angeben, aus denen die eingehenden noch unbekannten Konstanten bestimmt werden können. Die Sachlage ist also, wie man sieht, nicht eben einfach und die Durchführung der Theorie erfordert mancherlei hypothetische Annahmen und Näherungen. Wieweit die Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt, soll in Abschn. 6 besprochen werden. Eine Ergänzung für den Fall eines Gemisches zweier Gase, von denen das eine im Versuchsbereich merklich dissoziiert, das andere nicht (z. B. Wasserstoff und Stickstoff) hat Langmuir am Schluß der Arbeit noch kurz entwickelt.

Eine andere Erweiterung der Gashauttheorie hat kürzlich Rice (24) angegeben. Er findet aus Dimensionsbetrachtungen — leider werden vorläufig nur die Endresultate ohne alle näheren Angaben mitgeteilt — einen allgemeinen Ausdruck für die Dicke der Gashaut, der mit den bisherigen Bezeichnungen lautet

$$D = \alpha \cdot l \cdot (\nu^2/g l^3)^\beta,$$

worin α und β empirische Konstante sind. Da diese Beziehung ganz allgemein für jedes Medium gelten muß, kann nun also auch in Flüssigkeiten die Abkühlung etwa nach Gl. (16) gefunden werden, für die $\varphi(T_0, T_1)$ bekannt ist; Rice gibt die numerischen Unterlagen für einige Flüssigkeiten durch eine erste lineare Annäherung für den Wärmeleitungskoeffizienten in der Form $K = K_0(1 + a \cdot t)$ und Angabe der Größen K_0 und a.

6. Vergleich mit der Erfahrung.

Das zur Verfügung stehende Beobachtungsmaterial erstreckt sich auch nach Ausscheidung einiger Arbeiten, in denen die Meßtechnik nicht zu der wünschenswerten Schärfe ausgebildet war, über einen so großen Bereich der Versuchsparameter, daß man einen Vergleich mit der Theorie vornehmen kann. Nach den im Vorhergehenden entwickelten Gesichtspunkten ist es dabei vor allem von Interesse, die Abhängigkeit der Abkühlung von der Größe und der Temperatur des heißen Körpers und von der Natur des abkühlenden Mediums innerhalb möglichst weiter Grenzen zu untersuchen. Brauchbare Angaben liegen hier vor für Körpergrößen, die im Verhältnis von etwa 1 : 10^4 zueinander stehen, für Temperaturen bis hinauf zu 3000° C, für Gasdrucke von etwa 10^{-2} mm Hg bis 100 Atm. und für Zähigkeiten des abkühlenden Mediums, die bis zu der des Glyzerins gehen. Zur weiteren Veranschaulichung der von den Messungen umfaßten Wertebereiche mögen ferner die folgenden Angaben dienen. In den Dimensionsformeln war die Größe $C\nu/K$ aufgetreten, über deren Größenbereich die Tabelle I Aufschluß gibt:

Tabelle I.

Medium	Cv/K
zweiatomige Gase	0,74
CCl_4	8
Anilin	69
Olivenöl	1400
Glyzerin	7640

Eine andere Konstantenkombination, die für Zylinder in Gasen eine Rolle spielte, war $\Theta d^3/\nu^2$, für die einige ausgewählte Werte in der folgenden Tabelle II zusammengestellt sind, aus der die

Tabelle II.

Beobachter	d (cm)	Θ	$\log \Theta d^3/\nu^2$
Ayrton u. Kilgour (1) .	$3,1 \cdot 10^{-3}$	200°	— 5,98
Langmuir (13)	$6,9 \cdot 10^{-3}$	200°	— 3,02
Langmuir (14)	$5 \cdot 10^{-2}$	200°	— 1,62
Kennelly (11)	$6,9 \cdot 10^{-2}$	200°	0,02
Petavel (19)	$1 \cdot 10^{-1}$	900°	2,34
Petavel (19)	5,8	200°	5,62
Petavel (19)	30,48	200°	7,95

große Spannweite dieser Werte hervorgeht. Weniger mannigfach ist die Variation der Körperform. In den meisten Arbeiten sind der bequemen Meßmethodik wegen zylindrische Körper, und zwar vor allem Drähte, untersucht, die elektrisch geheizt und deren Temperatur durch Widerstandsmessungen bestimmt werden kann, nur vereinzelt werden Kugeln benutzt, so z. B. von Dulong u. Petit (9), von Péclet (18), von Provostaye u. Desains (22) und von Compan (5). Die Temperatur wird dann bestimmt entweder dadurch, daß die Körper als Thermometergefäße dienen, oder mit Hilfe von angedrückten Thermoelementen. Die größten Schwierigkeiten liegen in der Ermittlung des Strahlungsanteiles am Wärmeverlust, der entweder durch Rechnung aus dem Strahlungsgesetz oder durch Abkühlung im Vakuum ermittelt wird, worüber die Originalarbeiten nachzulesen sind. Über die älteren Arbeiten hat eingehend Compan (5) berichtet, über neuere und zugleich über Abkühlungsversuche in Flüssigkeiten Davis (8), über die rechnerische Ermittlung des Strahlungsverlustes vor allem Langmuir (13, 14).

Die Diskussion der meisten experimentellen Ergebnisse hat Davis (6—8) bereits so eingehend durchgeführt, daß hier eine auszugsweise Wiedergabe seiner Ergebnisse genügt. Was zunächst die Abkühlung in Gasen anlangt, so gilt für diese wegen der Konstanz von $C\nu/K$ die Formel (7) bzw. (8) in der einfachen Gestalt (4) und aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit h prop. $\Theta^{1,233}$ läßt sich die Funktion F bestimmen zu $[C^2 g l^3 a \Theta / K^2]^{0,233}$ und es wird

$$h = \Theta^{1,233} \cdot K^{0,534} \cdot C^{0,466} \cdot a^{0,233} \cdot g^{0,233} \cdot l^{-0,301},$$

worin man mit hinreichender Annäherung an Stelle des Faktors $C^{0,466}$ bequemer $p^{0,466}$ (p = Gasdruck) setzen kann.

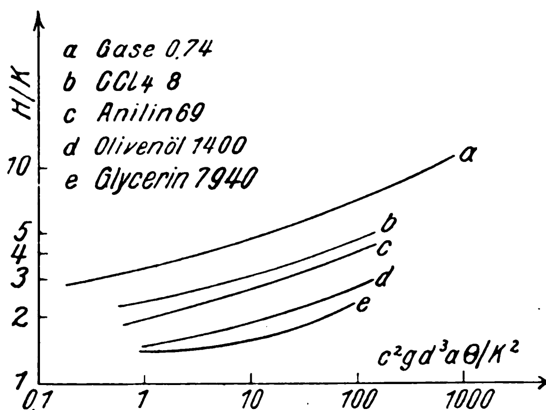


Fig. 3.

Die Diskussion der Ergebnisse von (1), (11), (13), (19) für Zylinder führt dann weitergehend in Übereinstimmung mit Formel (11) zu dem Ergebnis, daß in der Tat H/K auszudrücken ist als Funktion von $\Theta d^3/\nu^2$, wie dies aus der in-

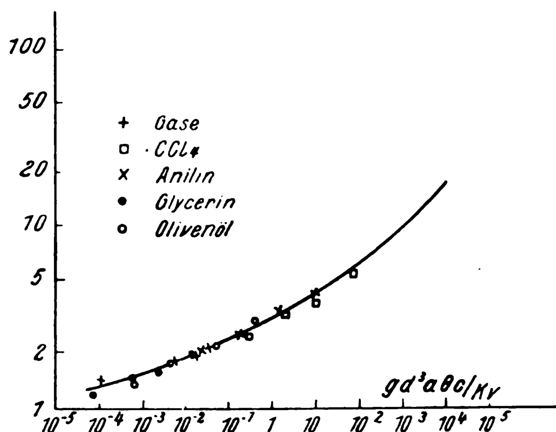


Fig. 4.

struktiven Fig. 2 hervorgeht. Es bezieht sich darin A auf Langmuir, B auf Ayrton u. Kilgour, C, E, F, G auf Petavel und D auf Kennelly. Bemerkenswert ist dabei vor allem, daß in diese Figur auch die von Langmuir gemessenen Werte bis zu $\Theta = 1600^0$ zwanglos sich einfügen, die Langmuir selbst aus seiner Gashauttheorie erklärt hatte. Denn es geht daraus hervor, daß die Gültigkeitsbereiche der

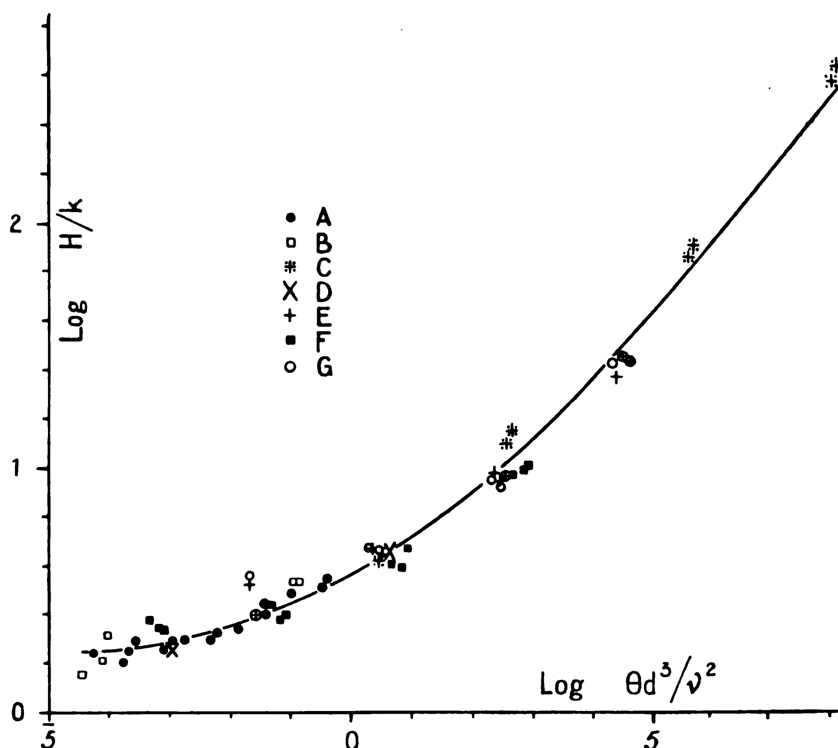


Fig. 2.

erweiterten hydrodynamischen Theorie von Davis und der Gashauttheorie sich noch teilweise überdecken (vgl. S. 286). Wie bereits Davis bemerkt hat, geht aus der Figur ferner hervor, daß für große Werte von $\Theta d^3/\nu^2$ die Funktion F der Formel (11) sich der einfachen Proportionalität mit dem Argument nähert und für kleine Werte von $\Theta d^3/\nu^2$ konstant wird; physikalisch heißt ersteres, daß für große Körper die Abkühlung pro Flächeneinheit unabhängig von der Größe des Körpers ist, letzteres, daß für dünne Drähte die Abkühlung pro Längeneinheit unabhängig vom Durchmesser ist.

In der dritten Arbeit (8) hat Davis dann auch die Ausdehnung der Theorie auf zähe Flüssigkeiten der Diskussion unterzogen und gefunden, daß die Formel (10) gut bestätigt wird. Es geht dies am besten wiederum aus einer graphischen Darstellung hervor, die in Fig. 4 gegeben ist. Ferner zeigte sich, daß in der allgemeinen Formel (9) der Einfluß des Gliedes $f(C\nu/K)$ nur verhältnismäßig gering ist. Wie Fig. 3 zeigt, ändert sich H/K nur wenig trotz der außerordentlich großen Änderung des Argumentes jener Funktion, dessen Wert jeweils an den Kurven nochmals angegeben ist. Angenähert lassen sich, wie nebenbei noch bemerkt sei, die Funktionen F und f durch einfache Potenzen der Argumente darstellen.

Die von Davis bearbeiteten Messungen Langmuirs beziehen sich auf Platindrähte von 0,004—0,05 cm Durchmessser, auf Luft von Atmosphärendruck und bei einer Außentemperatur von 300° abs. auf Drahttemperaturen bis hinauf zu 1900° abs. Langmuir konnte sie mit guter Annäherung durch seine einfachen Formeln 16 und 19 darstellen. Wie bereits im allgemeinen Teil dieses Berichtes auseinandergesetzt wurde, ist eine solche Darstellung auch bei höheren Temperaturen in Stickstoff möglich, muß aber bei tieferen Drucken dann vorgenommen werden durch die erweiterte Temperatursprungformel (20). Bei Wasserstoff jedoch macht sich nach Langmuir von etwa 2300° abs. ab die Dissoziation bemerkbar dadurch, daß die beobachteten Wärmeverluste über die berechneten steigen und bei 3300° abs. bereits viermal so groß geworden sind als diese. Zur Illustration möge die folgende Tabelle dienen, in der aus dem von Langmuir mitgeteilten Zahlenmaterial für einige Temperaturen der gesamte Wärmeverlust $q = q_w + q_D$ (abzüglich der Strahlungsverluste) und der Teilverlust q_D durch die Dissoziationseffekte (vgl. S. 290) angegeben sind. Die Werte beziehen sich auf Wasserstoff; in Stickstoff ist innerhalb der Meßfehlergrenzen $q = q_w$, d. h. $q_D = 0$.

p in mm Hg	750		100		10	
Drahttemp. absolut	q	q_D	q	q_D	q	q_D
2000	10,17	0,6	6,63	1,10	2,6	1,0
2500	20,70	6,3	17,8	9.4	10,2	7,8
3000	49,20	29,0	56,7	45,0	33,4	30,0
3300	82,0	58,0	110,0	96,0	60,0	56,0
3500	108,0	81,0	—	—	—	—

Für Kugeln liegen, wie eingangs erwähnt, nur wenige brauchbare Messungen vor, die ebenfalls von Davis bereits bearbeitet worden sind; die gemessenen Werte ordnen sich der Theorie befriedigend ein. Einige der Messungen an Kugeln sind indessen insofern interessant, als sie in so kleinen Gefäßen vorgenommen wurden, daß die unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten abkühlenden Mediums angesetzten theoretischen Überlegungen nicht mehr gelten. Man erkennt dies sehr schön z. B. aus den Angaben von Provostaye u. Desains (22), die eine Thermometerkugel von 3 cm Durchmesser in kugeligen Gefäßen von 24 und 15 cm Durchmesser untersuchten. Während in dem größeren Gefäß sich noch in guter Übereinstimmung mit der Theorie Proportionalität der Abkühlung mit $p^{0,45} \cdot \Theta^{1,233}$ ergab, weichen die Ergebnisse für das kleinere Gefäß bereits stark von dieser Dimensionsformel ab. Compan (5) hat dann den Einfluß der Größe des Umhüllungsgefäßes genauer untersucht, worüber einige Bemerkungen auch bei Porter (20) zu finden sind. Vor allem weisen diese Versuche auf die Grenzen der bisherigen Theorie hin und mahnen zur Vorsicht in der Anwendung ihrer Folgerungen, insbesondere auch deshalb, weil die Theorie im allgemeinen keinen quantitativen Inhalt für derartige Randstörungen gibt. In diesem Zusammenhang sei noch auf die absichtliche Unterbindung der Konvektionsströme durch geeignete Prallflächen, z. B. bei Weber (27) hingewiesen.

Zum Schluß wird es nützlich sein, über den Absolutwert der Abkühlung noch einige Angaben zu machen. Für zylindrische Körper geben darüber im ganzen Bereich die Fig. 2 u. 4 bereits Aufschluß durch die Angaben, daß H die Abkühlung in cal. $\text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\,\text{grad}^{-1}$ ist, wenn die Temperaturen in Celsiusgraden und die Konstanten in C.G.S.-Einheiten gemessen werden. Als Beispiel sei etwa in Fig. 4 der zu $\ln \Theta d^3/\nu^2 = \overline{4},32$ und $\ln H/K = 0,25$ gehörende Meßpunkt betrachtet, und zwar für den von Langmuir untersuchten Fall eines Drahtes von 0,004 cm Durchmesser in Luft von Atmosphärendruck bei einer Drahttemperatur von 215° C und einer Außentemperatur von 15° C. Dann ist $K = 0,72 \cdot 10^{-4}$ zu setzen entsprechend einer Mitteltemperatur des Gases von 115° C und man erhält $H = 1,3 \cdot 10^{-4}$ pro 1° Temperaturdifferenz, d. h. für den tatsächlichen Wärmeverlust pro Zentimeter Drahtlänge

$$2,6 \cdot 10^{-2}\,\text{cal/sec} = 0,11 \text{ Watt.}$$

Der Strahlungsverlust ist gegen den Konvektionsverlust schon bei Temperaturen von einigen hundert Grad nicht mehr zu vernachlässigen. Sorgfältig überprüftes Zahlenmaterial ist in den Arbeiten von Langmuir zu finden.

Zusammenfassend ergibt sich nun wohl das folgende Bild von dem derzeitigen Stand der Kenntnis über die natürliche Abkühlung: Die Abkühlung eines heißen Körpers in einer Flüssigkeit oder einem Gas erfolgt dadurch, daß Wärme von dem abkühlenden Medium nach den Ansätzen der klassischen Wärmeleitungstheorie abgeführt wird, wobei jedoch das Medium infolge der Temperaturdifferenzen und des dadurch bedingten Auftriebs nicht in Ruhe ist, sondern nach den Gesetzen der Hydrodynamik in Konvektionsströmen den heißen Körper umspült. Für ein praktisch unbegrenztes Medium lassen sich die Differentialgleichungen, die diesen komplizierten Vorgang beschreiben, zwar nicht in Strenge lösen, sie lassen sich aber zur Ableitung von sehr brauchbaren Modellregeln benutzen und enthüllen so den Mechanismus, der allgemeinen Dimensionalbetrachtungen zur Ableitung derselben Modellregeln zugrunde liegt. In ersten Annäherungen kann man dabei einerseits in einem gewissen Bereich mit Boussinesq annehmen, daß die innere Reibung des Mediums zu vernachlässigen ist und daß seine physikalischen Eigenschaften von der Temperatur nicht abhängen, anderseits in einem andern Bereich nach Langmuir die Sachlage so darstellen, als ob in der nächsten Umgebung des heißen Körpers das Medium in Ruhe ist und nur die Wärmeleitung eine Rolle spielt. In zweiter Annäherung hat man mit Davis die innere Reibung und die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des Mediums zu berücksichtigen und kann damit den Geltungsbereich der Ansätze von Boussinesq wesentlich, sogar bis in den Bereich der Langmuirschen Näherung hinein, erweitern. Prinzipiell neue und über diese Annahmen hinausgehende Erweiterungen werden jedoch in Gasen notwendig bei hohen Temperaturen und tiefen Drucken. Sie sind nach Langmuir bedingt durch die Ausbildung eines Temperatursprunges an der Oberfläche des heißen Körpers und durch die Wärmeeffekte einer partiellen Dissoziation des Gases. Noch sehr wenig bekannt ist über die Abkühlung in einem nicht unbegrenzten Medium, wo vorläufig nur im Bereich

der Langmuirschen Näherung die Sachlage zu übersehen ist.

Literaturverzeichnis.

1) Ayrton u. Kilgour, Phil. Trans. **183**, 371, 1892.
2) Boussinesq, Théor. anal. de la chaleur, Bd. II.
3) — C. R. **132**, 1382, 1901.
4) Cardani, Nuov. Cim. **27**, 245; **28**, 10, 1890; **30**, 33, 1891.
5) Compan, Ann. Chim. Phys. (7) **26**, 488, 1902.
6) Davis, Phil. Mag. **40**, 692, 1920.
7) — Phil. Mag. **43**, 329, 1922.
8) — Phil. Mag. **44**, 920, 1922.
9) Dulong u. Petit, Ann. chim. phys. **7**, 225, 337, 1818.
10) Fourier, Mém. Acad. Paris **12**, 507, 1820.
11) Kennelly, Trans. Am. Inst. Electr. Eng. **28**, 363, 1909.
12) Langmuir, Diss. Gött. 1906.
13) — Phys. Rev. **34**, 401, 1912.
14) Langmuir, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 498, 1914; **23**, 217, 1917.
15) Lorenz, Ann. Phys. **13**, 582, 1881.
16) Nelson, Phys. Rev. **23**, 94, 1924.
17) Oberbeck, Ann. Phys. **7**, 291, 1879.
18) Peclét, Traité de chaleur 1860.
19) Petavel, Proc. Manch. Ass. Eng. 1915, 116; Phil. Trans. **183**, 371, 1892.
20) Porter, Phil. Mag. **39**. 267, 1895.
21) Pramanik, Proc. Indian Ass. Cult. Sc. **7**, 115, 1922; Ray. ebd. **6**, 95, 1921.
22) Provostaye u. Desains, Ann. chim. phys. **16**, 337, 1848.
23) Rayleigh, Nat. **45**, 66, 1915.
24) Rice, Phys. Rev. **21**, 474, 1923; **23**, 306, 1924.
25) Royds, Heat Transmission. Vol. I. (Constable 1921).
26) Wagner, Diss. Zürich 1902.
27) Weber, Ann. Phys. **54**, 325, 437, 1917.

Greifswald, Februar 1925.

(Eingegangen 20. Februar 1925.)

BESPRECHUNGEN.

C. G. S. Sandberg, Isostasie und die ursächliche Einheit von Gebirgsbildung und Vulkanismus. (Geodynamische Probleme I.) gr. 8°. 69 S. mit 17 Textabbildungen und 5 Tafeln. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1924. Geh. M. 50.—

Die Einführung physikalischer Denkweise bei der Behandlung geodynamischer Probleme ist bei der fortschreitenden Entwicklung unserer Kenntnis vom Aufbau und den Bewegungsvorgängen in unserer Erde durchaus angebracht und auch mit Erfolg versucht worden.

Das vorliegende Heft liefert einen Beitrag in dieser Richtung.

Abschnitt I und II Abkühlungsvorgänge.

Die lokal verschiedenen Abkühlungsvorgänge bei der Verfestigung der Erdoberfläche veranlassen die Ausbildung von Niveauunterschieden in der ursprünglichen Kruste, die Urgeoanti- und -synklinalen (*GA* und *GS*-Kontinent und Ozean). Bei fortschreitender Abkühlung und Kondensation des Wasserdampfes, setzt der Kreislauf des Wassers ein. Die schon vorhandenen Niveauunterschiede ermöglichen Denudation und Sedimentation. Die vertikale Gliederung ist jetzt folgende: Unter einer festen „Schale" der Erde wird eine nachgiebige Magmazone angenommen. Die „Schale" selbst zerfällt in „Mantel" und „Kruste". Der Mantel ist durch Sedimentation gebildet, nicht zusammenhängend, oben faltbar unten plastisch. Er liegt der Kruste auf. Die Kruste ist erstarrte Magma, oben spröde, unten plastisch. Jede Änderung der Dicke der einzelnen Schalenteile stört das Gleichgewicht, aber nicht nur im Schwerefeld, sondern auch im Wärmehaushalte. Die Dicke der Kruste wird nämlich als eine Funktion des Wärmestromes angesehen. Dieser wieder als Funktion der durch Denudation und Sedimentation veränderlichen Schalendicke. In der Geoantiklinalen bewirkt Denudation Abnahme der Manteldicke, dadurch lokal gesteigerten Wärmestrom, Abkühlung und Verfestigung des angrenzenden Magmas, also Verdickung der Kruste bis das Gleichgewicht im Wärmehaushalt wieder hergestellt ist. Neben gravitativer Isostasie wird in diesem Zusammenhang eine thermische Isostasie wirksam. Am Meeresboden ist der Wärmeabfluß durch die feste Erdschale größer als im gleichen Niveau der *G. A.* Die Dicke der Kruste unter dem Meere ist danach größer als unter der *G. A.*

Abschnitt III. Gebirgsbildung und Vulkanismus.

Die sinkenden Sedimente bewahren trotz der hohen Drucke ihr Porenvolumen und ihren Wassergehalt selbst bis zu den Tiefen, in denen sie schmelzen. Der dort bei rund 1000° entstehende Dampfdruck im Wasser soll den Gesteinsdruck dort von 6000 Atmosphären (muß wohl um 2—3000 Atmosphären höher liegen) übertreffen, und in der *G. S* Aufwölbung und Explosionen erzeugen, wodurch die geographische Nachbarschaft zwischen Gebirgsbildung und Vulkan erklärlich wird.

Nicht recht verständlich ist, wie der Druck des in Poren eingeschlossenen Wassers bei 1000° (wenn das Gestein nicht hydratisiert wird, was doch anzunehmen wäre), solche explosionsartige Wirkung haben könnte. Infolge seiner thermischen Ausdehnung als Wasser könnten wohl im Gestein Risse entstehen, aber keine Explosion oder Aufwölbung. Die dazu nötige Arbeitsleistung kann bei der thermischen Ausdehnung wegen der geringen thermischen Volumänderung nicht geleistet werden. Die auflagernden Massen erhalten keine genügende Beschleunigung. Diese würde erst beim Übergang in Dampfform auftreten und dazu sind die überlagernden Drucke im Verhältnis zur Temperatur — falls man von der geothermischen Tiefenstufe ausgeht — überall im Erdinnern zu groß.

Als Anhang wird über einige Experimente berichtet, die die Faltungsvorgänge der Erdschale recht schön verdeutlichen. Ein Modell der Erdschale wurde hergestellt aus einer Asphaltschicht mit Tonbedeckung, die auf einer schweren konzentrierten wässerigen Lösung von Chlorkalzium ruhte. Durch Druckänderung wurden Aufwölbungen und Einsenkungen erzeugt, wodurch die Oberflächenschicht zur Faltung gebracht wurde.

Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis ist angehängt. Die Arbeiten von W. Bovie (Coast and geodetic Survey U. S. A. z. B. Am. Journ. of Sc. 1921) aus den letzten Jahren, die gleichfalls das Problem vertikaler Bewegungen behandeln,

sind leider nicht berücksichtigt worden. Die Theorie ist nur qualitativ entwickelt; quantitativ ist sie nicht nachgeprüft. G. Angenheister.

A. Berliner, Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. III. Auflage. 8°. 645 S. Berlin, Julius Springer. 1924.

Nach längerer Pause erscheint das bekannte Lehrbuch von A. Berliner neu belebt in III. Auflage. Es ist nicht nur neu belebt, es ist auch ein neues Buch geworden, das von der ersten bis zur letzten Seite überlegt und aufs Laufende gebracht ist, und an dem Prof. Geiger und Prof. Henning beratend und ausgestaltend mitgewirkt haben. Nicht zu vergessen ist auch Herr Sternstein, der eine sehr originelle Zeittabelle beigesteuert hat, in der die Lebenszeiten der hervorragenden Physiker graphisch sozusagen im funktionalen Zusammenhang dargestellt sind; eine Methode, die zu allerlei nachdenklichen Betrachtungen anregt.

Das Buch ist elementar gedacht und ist auch wirklich elementar; dies letztere im Sinne eines hohen Lobes verstanden. Mehr als je hat heutzutage ein Lehrbuch Bedeutung fur den Studierenden. Die Zahl der Vorlesungen, die den Anfänger in die Experimentalphysik einführen sollen, ist dieselbe geblieben, oder man versucht sie sogar, von der Spezialistenseite her, eher noch einzuschränken. Andererseits erfordern die Experimente, auf die gerade zum Zweck der Homogenisierung der Hörerschaft das größte Gewicht gelegt werden muß und auf denen die ideelle Einheit des Anfängerkollegs beruht, eine immer größere Zeit. So ist es vollkommen unmöglich, neben den praktischen Anforderungen des Einleitungskollegs einen erschöpfenden und systematisch aufbauenden Vortrag zu bieten, der in architektonischer Weise Stein auf Stein häuft. Es geht kaum anders, als daß man dem Anfänger ein Lehrbuch in die Hand gibt, in dem er mit- und nachliest, und das ihm zugleich Anlaß gibt, über das Gelesene kritisch nachzudenken. Hier ist das Buch von Berliner ein ausgezeichneter und verläßlicher Führer. Eine zweckmäßige Unterteilung ermöglicht die Konsumption in bekömmlichen Dosen, und kleingedruckte Zusatzabschnitte gewähren auch dem Weiterstrebenden Ein- und Ausblicke. Einem Lehrbuch wie diesem gegenüber ist der Berichterstatter nicht in bequemer Lage. Man müßte ein Jahr Zeit haben, damit das Buch im Zusammenhang mit der Vorlesung Paragraph um Paragraph gelesen und probiert werden könnte. Allein auch eine schnelle Lektüre wird jedem Kenner die Zuversicht geben, daß hier etwas Ausgezeichnetes geschaffen worden ist, das von den Anfängen weiterführt bis zu den modernen Problemen. Im einzelnen bemerkt man manches Originelle und Interessante. In der Mechanik ist die geradlinige Bewegung vorab behandelt und zur Grundlage des übrigen gemacht. Dann sind z. B. Ebbe und Flut, Drehwage, Relativität, elastische Hysteresis, Hydrodynamik und Aerodynamik ausführlicher behandelt, als es in andern kurzen Lehrbüchern geschieht. Hin und wieder belebt ein Zitat aus Originalschriften den Fluß der Darstellung, und man spürt gern den Kenner und Liebhaber Goethes, auch im reinen Äther der Physik. Daß die Darstellung der geometrischen Optik besonders gut durchdacht ist, wird man nicht anders erwarten, und auch bei der Behandlung der Hertzschen Wellen glaubt der Leser eine etwas erhöhte Temperatur des Verfassers zu bemerken. Druckfehler oder Versehen sind auf ein Minimum reduziert. Aufgefallen ist mir nur die unrichtige Stellung des Prismas im § 403. Alles in allem: ein ausgezeichnetes Buch, das aufs wärmste empfohlen werden muß und bis zu dessen nächster Auflage ganz gewiß nicht wieder 10 Jahre vergehen werden. Konen.

Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden. Gr. 8°. XIV u. 556 S., mit 127 Textfiguren, 79 Tabellen, 17 Tafeln (darunter 5 farbigen). Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff. 1924. M. 32.—, geb. M. 35.—.

Als erster Band des Handbuches der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen erscheint ein umfangreicher Bericht von Wo. Ostwald über die Optik von kolloiden Systemen. Zur Kennzeichnung des Buches sei noch der Untertitel angeführt: Eine phänomenologische Monographie. Erster Teil: Opische Heterogenität, Polarisation, Drehung, Allgemeine Absorption, Heterogenitätsfarben, (Die Ergebnisse bis 1914). Die Darstellung sucht das mannigfaltige und noch recht ungleichmäßige experimentelle Material einer wesentlich qualitativ begründenden, doch prinzipiell gedachten Ordnung zu unterziehen. Daß eine solche Unternehmung zeitgemäß ist, lehrt schon eine oberflächliche Durchsicht des sehr ausführlichen Inhaltsverzeichnisses, woraus klar wird, in wie verwickelter Weise verschiedene Grundphänomene sich hier zu den Erscheinungen, wie sie sich der Beobachtung darbieten, überlagern. Der physikalische Leser wird trotz aller darauf bezüglichen Äußerungen des Verf. oft bedauern, daß nur an wenigen Stellen der Diskussion quantitative Gesichtspunkte in strafferer mathematischer Form zur Geltung kommen. Doch beruht der Wert des Buches überhaupt viel mehr in der Sammlung von Tatsachen und dem Versuch einer ordnenden Systematik, so daß jeder optisch Interessierte über die im Untertitel genannten Gebiete bis zum Stande von 1914 sich mit Nutzen wird orientieren können. Die Bildausstattung des Bandes ist jedes Lobes wert. L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Köln Dr. Joseph Loevenich für Chemie, an der Universität Berlin Dr. Hermann Mark (vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie) für Chemie, an der Universität Leipzig Dr. Conrad Weygand für angewandte Chemie.

Ernannt: Der Direktor des physikalischen Instituts an der Universität La Plata Professor Dr. Richard Gans zum ord. Professor der Physik an der Universität Königsberg, der Professor der Physik an der Chalmersschen Technischen Hochschule in Göteborg Dr. John Koch zum ord. Professor der Physik an der Universität Lund, Privatdozent Dr. H. Mark zum Leiter der physikalisch-chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem, Colin Campbell zum Dozenten für Chemie an der Universität Manchester.

Gestorben: Der frühere Leiter des Werkes für Radiumgewinnung in St. Joachimsthal Ministerialrat a. D. Dr. Karl Ulrich, der emer. Direktor des Government-Laboratoriums in London Sir Edward Thorpe (Herausgeber des Dictionary in Applied Chemistry), der frühere ord. Professor der Physik an der Universität Oslo (Christiania) Dr. Oscar Emil Schiötz, Professor W. F. Hillebrand, leitender Chemiker im Bureau of Standards in Washington.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 7. | 1. April 1925. Redaktionsschluß für No. 9 am 10. April 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Berechnung des optischen Brechungsquotienten nach der logarithmischen Mischungsregel.

Von Karl Lichtenecker.

Einleitung.

Es hat sich gezeigt, daß der Widerstand — und zugleich auch die Leitfähigkeit — einer Legierung beliebigen Mischungsverhältnisses, falls nur keine sekundären Erscheinungen, wie Mischkristallbildung, auftreten, gegeben ist durch die Beziehung, daß der Logarithmus des Widerstandes — und gleichzeitig auch der Logarithmus der Leitfähigkeit — eine lineare Funktion des Raumverhältnisses der Bestandteile ist.

Nicht nur die an mischkristallfreien Legierungen angestellten Messungen stimmen hiermit überein, sondern auch die engen Schrankenwerte, in welche sich der Aggregatwiderstand bei strenger Rechnung für verschiedenste Gestalt, Orientierung und Anordnung der Bausteine hat einschließen lassen[1]).

Die Überlegung, daß für die in Nichtleitern auftretenden Verschiebungsströme die Dielektrizitätskonstante eine (für diese Betrachtung) analoge Rolle spielt, wie die spezifische Leitfähigkeit für die Leitungsströme in Metallaggregaten, hat dazu geführt, die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf künstliche Aggregate, die aus Nichtleitern verschiedener Dielektrizitätskonstanten aufgebaut sind, zu erstrecken.

Auch hier ergab sich, daß für nichtleitende Mischkörper, an deren Aufbau beide Bestandteile gleichberechtigt beteiligt sind, innerhalb der Genauigkeitsgrenze der vorhandenen Messungen in allen bisher untersuchten Fällen der Logarithmus der Dielektrizitätskonstante eine lineare Funktion des Raumverhältnisses der Bestandteile ist[1]).

Berechnung optischer Brechungsverhältnisse von Gemischen.

Bezeichnen ϑ_1 und ϑ_2 die Raumanteile, ferner ε_1 und ε_2 die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile, so gilt also für die Dielektrizitätskonstante ε des Mischkörpers:

$$\log \varepsilon = \vartheta_1 \log \varepsilon_1 + \vartheta_2 \log \varepsilon_2$$

(„Logarithmische Mischungsregel").

Setzt man

$$\varepsilon = n^2 \quad (n = \text{Brechungsverhältnis}),$$

so folgt auch:

$$\log n = \vartheta_1 \log n_1 + \vartheta_2 \log n_2.$$

Eine Untersuchung des vorhandenen Messungsmaterials über das Brechungsverhältnis von Gemischen, die auf Veranlassung des Verfassers Herr Möldner in Angriff genommen hat, hat bereits zu dem Ergebnis geführt, daß die obige Gleichung im allgemeinen, d. h. wenn auch hier keine sekundären Erscheinungen auftreten, sehr weitgehend erfüllt ist.

Während, der Genauigkeitsgrenze der betreffenden Messungen entsprechend, für künstliche — metallische und nichtleitende — Aggregate die Übereinstimmung nur innerhalb von 1 Proz. des Wertes gezeigt werden konnte, ist die Genauigkeit, mit der etwa der Logarithmus des Brechungsverhältnisses einer Mischung von Metylal mit Schwefelkohlenstoff sich

1) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **25**, 169—233, 1924.

1) K. Lichtenecker, Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss., 1924, Sitzg. vom 27. Okt. 1924 im Auszug: Phys. Zeitschr. **25**, 666, 1924.

Tabelle I.

Schwefelkohlenstoff — Metylal — Mischreihe.

Schwefelkohlenstoff: Spez. Gew. $s_1 = 1{,}2562$, Brech.-Verb. $n_1 = 1{,}62341$,
Metylal: Spez. Gew. $s_2 = 0{,}8561$, für gelbes *Na*-Licht: $n_2 = 1{,}35064$,
Temperatur: 25,4° C.
(entspricht der Tabelle 13 der Arbeit von Zawidzki).

Schwefelkohlenstoff Gewichts-prozente	Schwefelkohlenstoff Volum-prozente	*n* als lineare Funktion der Gewichts-prozente I	*n* als lineare Funktion der Volum-prozente II	log *n* lineare Funktion der Volum-prozente III	*n* exp. gemessen von Zawidzki	$n - n_I$	$n - n_{II}$	$n - n_{III}$
00,00	00,00	1,35064	1,35064	1,35064	1,35064	0000	000	000
10.14	7,14	1,37829	1,37012	1,36845	1,36739	1090	273	106
20,24	14 74	1,40584	1,39086	1,38764	1,38556	2028	530	208
30 45	22,98	1,43370	1,41332	1,40893	1,40622	2748	710	271
40,45	31,65	1,46097	1,43696	1,43156	1,42831	3266	865	325
50,28	40,80	1,48779	1,46193	1,45595	1,45247	3532	946	348
60,06	50,61	1,51446	1,48808	1,48230	1,47892	3554	916	338
69,75	61,11	1,54089	1,51733	1,51135	1,50863	3226	870	272
80,00	73,16	1,56886	1,55020	1,54520	1,54264	2622	756	256
89,73	85,62	1,59539	1,58417	1,58105	1,57937	1602	480	168
94,25	91,78	1,60772	1,60098	1,59907	1,59829	0943	269	078
100 00	100,00	1,62341	1,62341	1,62341	1,62341	0000	000	000

als lineare Funktion der Raumanteile der Bestandteile ergibt, etwa um eine Zehnerpotenz größer.

Die obenstehende Tabelle I (entsprechend Tabelle 13 nach Zawidzki[1])) stellt die von dem genannten Autor durch Messung gewonnenen Werte des Brechungsverhältnisses n_{gem} zusammen mit den Werten, die sich unter verschiedenen Annahmen über die Abhängigkeit vom Mischverhältnis ergeben würden.

Und zwar gibt Spalte I die Werte für die Annahme I, daß das Brechungsverhältnis eine lineare Funktion der Gewichtsanteile (die hier zufällig mit den Molekulargewichtsanteilen zusammenfallen) wäre;

Spalte II entspricht der Annahme II, das Brechungsverhältnis des Mischkörpers sei eine lineare Funktion der Volumanteile;

Spalte III endlich entspricht der Annahme III, daß der Log. des Brechungsverhältnisses eine lineare Funktion der Volumanteile ist.

Die Ergebnisse der Tabelle I sind der Übersichtlichkeit halber auch graphisch im Diagramm 1 zusammengestellt.

Man sieht: Annahme I entspricht den Ergebnissen der Messung gar nicht, Annahme II schon viel besser, Annahme III dagegen ohne Frage weitaus am besten.

Ein Gemisch z. B. von 50,28 Gewichtsprozent Schwefelkohlenstoff in Metylal ergibt als Brechungsverhältnis:

nach der Mischungsregel, bezogen auf Gewichtsprozente . . . . $n = 1{,}488$
nach der Mischungsregel, bezogen auf Volumprozente . . . . $n = 1{,}462$
nach der logarithm. Mischungsregel, bezogen auf Volumprozente . . . . $n = 1{,}456$
gemessen nach Zawidzki . . . . . . $n = 1{,}453$

Trotzdem besteht auch unter Annahme III zwischen den berechneten und den gemessenen Werten eine kleine, aber vollkommen systematische und sehr regelmäßige Abweichung, die den Gedanken nahelegt, daß sie von irgendeinem, hier noch mitwirkenden sekundären Effekt verursacht ist, der sich der logarithmischen Kurve überlagert[1]).

Ein solcher sekundärer Effekt mindestens ist nun sicher vorhanden, falls die stillschweigend der Rechnung zugrunde liegende Annahme, daß die Dichten (spez. Gewichte) der Bestandteile sich bei der Mischung nicht verändern, nicht mehr zutrifft. Es wurde daher eine Mischkörperreihe herangezogen, bei der eine beträchtliche und bekannte Volumänderung bei der Mischung eintritt.

Die Mischungsreihe Pyridin—Wasser bot hierbei besonderes Interesse. Hier stimmen die gemessenen Werte des Brechungsverhältnisses n_{gem} mit den nach der logarithmischen Mischungsregel berechneten n_{log} zunächst gar nicht überein. Die gemessenen Werte n_{gem}

1) J. von Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129, 1900.

1) Die Größe dieser Abweichungen zwischen den nach der logarithmischen Linearität sich ergebenden und zwischen den experimentell gemessenen Werten des Brechungsverhältnisses $n_{log} - n_{gem}$ ist in der letzten Spalte der Tabelle I zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Abweichung bei 50 Proz. ihr Maximum aufweist, wo sie aber immerhin noch innerhalb etwa 0,2 Proz. bleibt, und daß sie sehr regelmäßig nach beiden Seiten hin abnimmt.

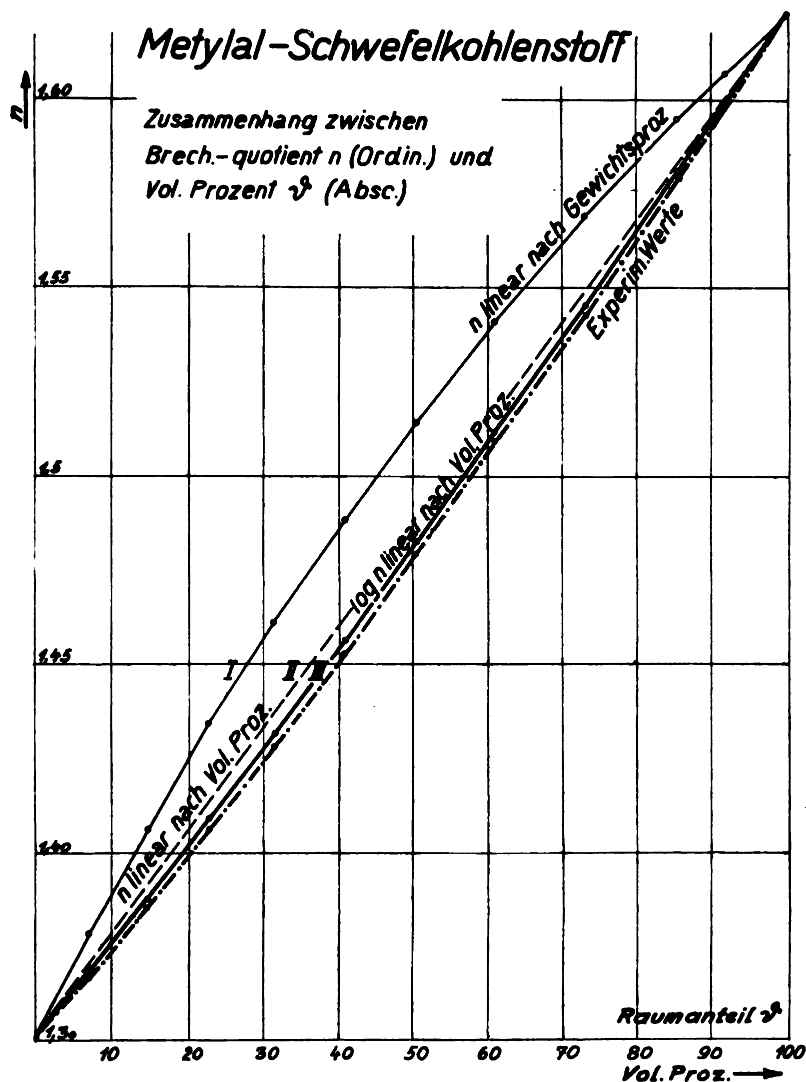


Diagramm 1.

sind nicht nur bedeutend (bis zu 7 Promille des Wertes) größer als die nach der logarithmischen Mischungsregel berechneten $n_{\log}$, sondern sie sind, wie man durch Vergleich der beiden Spalten 3 und 4 der Tabelle II ersehen kann, sogar größer als die Werte n_{gewlin}, die sich unter Annahme linearer Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses vom Gewichtsverhältnis der Mischung ergeben würden.

Nun ist aber bekannt, daß bei der Mischung von Pyridin mit Wasser eine Volumkontraktion eintritt. Für eine 50 proz. Pyridinlösung z. B. beträgt bei 25° C nach den neuesten Messungen von W. Jones[1]) das spezifische Gewicht, das ohne Volumkontraktion sich ergäbe, das Mittel aus $s = 0{,}9971$ für Wasser und $s = 0{,}9776$ für Pyridin, somit 0,9874. Das wirklich beobachtete spezifische Gewicht dieser 50 proz. Mischung beträgt jedoch bei der gleichen Temperatur nach W. Jones infolge der eintretenden Volumkontraktion 1,0032.

Innerhalb weiter Grenzen gilt nun bei Gasen (siehe z. B. Landolt und Börnstein, 959, 1924), daß der Überschuß des Brechungsverhältnisses über die Einheit $n - 1$, der Dichte proportional ist. Es würde somit folgen:

$$(n_{\text{gem}} - 1) : (n_{\log} - 1) = 1{,}0032 : 0{,}9874$$

oder, wenn man die Werte aus Tabelle II einsetzt:

$$0{,}42591 : 0{,}41993 = 1{,}0032 : 0{,}9874.$$

Die Werte dieser beiden Quotienten betragen nun, tatsächlich bis auf etwa ein Promille übereinstimmend, 1,015.

Diese Übereinstimmung ist außerordentlich befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die

1) Landolt u. Börnstein, 1924, S. 461.

Tabelle II.

Wasser — Pyridin — Mischreihe.

Wasser: Spez. Gew $s_1 = 9,9971$, Brech.-Verh.: $n_1 = 1,33266$,
Pyridin: Spez. Gew. $s_2 = 9,9776$, für gelbes *Na*-Licht: $n_2 = 1,50677$,
Temperatur: $25,2^0$ Celsius.
(entspricht Tabelle 12 der Arbeit von Zawidzki).

Wasser Gewichtsprozente	Wasser Volumprozente	n_{gewlin}	n_{log}	n_{gem}	$n_{gem} - n_{log}$	n_{corr}	$n_{gem} - n_{corr}$
0,00	0,00	1,50677	1,50677	1,50677	—	1,50677	—
8,61	8,46	1,49178	1,48980	1,49475	495	1,49420	+ 55
18,57	18,25	1,47444	1,47338	1,47976	638	1,48081	— 105
28,50	28,09	1,45715	1,45574	1,46295	721	1,46449	— 154
39,64	39,17	1,43775	1,43611	1,44306	695	1,44430	— 124
49,03	48,52	1,42140	1,41993	1,42591	598	1,42662	— 71
58,46	57,99	1,40497	1,40332	1,40874	542	1,40872	+ 2
68,82	68,41	1,38697	1,38551	1,38981	430	1,38984	— 3
79,01	78,80	1,36917	1,36815	1,37122	307	1,37109	+ 13
88,23	88,37	1,35317	1,35244	1,35433	189	1,35417	+ 16
100,00	100,00	1,33266	1,33266	1,33266	—	1,33266	—

Messungen des Brechungsverhältnisses und die Messungen der Volumkontraktion der Pyridin-Wasser-Gemische von zwei verschiedenen Autoren und an verschiedenen Ausgangskörpern gemacht worden sind, und ferner, daß die für reines Pyridin angegebenen Werte des spezifischen Gewichtes in der Literatur ziemlich stark untereinander differieren.

Man kann somit aus Messungen des Brechungsverhältnisses von Gemischen mit dem Totalrefraktometer die Volumkontraktion der Gemische auf einfache Weise berechnen, indem man die gemessenen Werte des Brechungsquotienten mit den nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebenden in Vergleich zieht.

Ist umgekehrt, wie im vorliegenden Falle, die Volumkontraktion einer Mischreihe bekannt, so kann unter Berücksichtigung derselben aus dem Werte des Brechungsquotienten, der sich aus der logarithmischen Mischungsregel ergibt, der wirkliche Wert des Brechungsquotienten der ganzen Mischreihe berechnet werden, wenn nur die Werte für die beiden reinen Bestandteile bekannt sind.

Berechnet man den Wert des Brechungsverhältnisses für das oben angezogene Beispiel einer Mischung gleicher Teile Pyridin und Wasser (49,03 Gew. Proz. Wasser) auf diese Weise, so ergibt sich als korrigierter Wert n_{corr}:

$$n_{corr} - 1 = \frac{1,0032}{0,9874} \cdot (n_{log} - 1)$$

$$n_{corr} = 1,4266.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Zawidzky gemessenen Werte $n_{gem} = 1,42591$ bis auf 5 Hundertstel Prozent des Wertes überein.

In der vorstehenden Tabelle II bedeuten:

n_{gewlin} die Werte des Brechungsquotienten, die sich ergeben würden, wenn dieser proportional dem Gewichtsverhältnis der Bestandteile wäre,

n_{log} die nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebenden Werte,

n_{corr} die aus n_{log} unter Berücksichtigung der Volumkontraktion sich ergebenden Werte.

Überzeugender und auch wichtiger als diese numerische Übereinstimmmung des berechneten und gemessenen Einzelwertes des Brechungsverhältnisses ist die Übereinstimmung des allgemeinen Ganges der Abweichung des Brechungsverhältnisses und des Ganges der Volumkontraktion mit dem Raumverhältnis der Bestandteile.

Die Tabelle III und das beigegebene Diagramm 2 zeigen den Funktionalzusammenhang dieser beiden Größen mit dem Raumverhältnis der Mischung. Man sieht, daß beide Kurven durch Wahl eines geeigneten Ordinatenmaßstabes praktisch zur Deckung gebracht werden können.

Die noch vorhandenen kleinen Abweichungen, wie sie die letzte Spalte der Tabelle II zeigt, liegen sämtlich auf derjenigen Hälfte der Kurve, wo der Gehalt der Mischung an Pyridin den an Wasser überwiegt, wo also die großen Werte der Volumkontraktionen auftreten, so daß die durch Volumkontraktion hervorgerufene Änderung des Brechungsverhältnisses an sich schon bedeutender ist. Eine kleine Ungenauigkeit der Messung der Volumkontraktion hat somit auf dieser Hälfte der Kurve eine merkliche Änderung der Korrektur des Brechungsverhältnisses zur Folge. Überdies ist der Gradient der Kurven auf dieser Hälfte steil, die

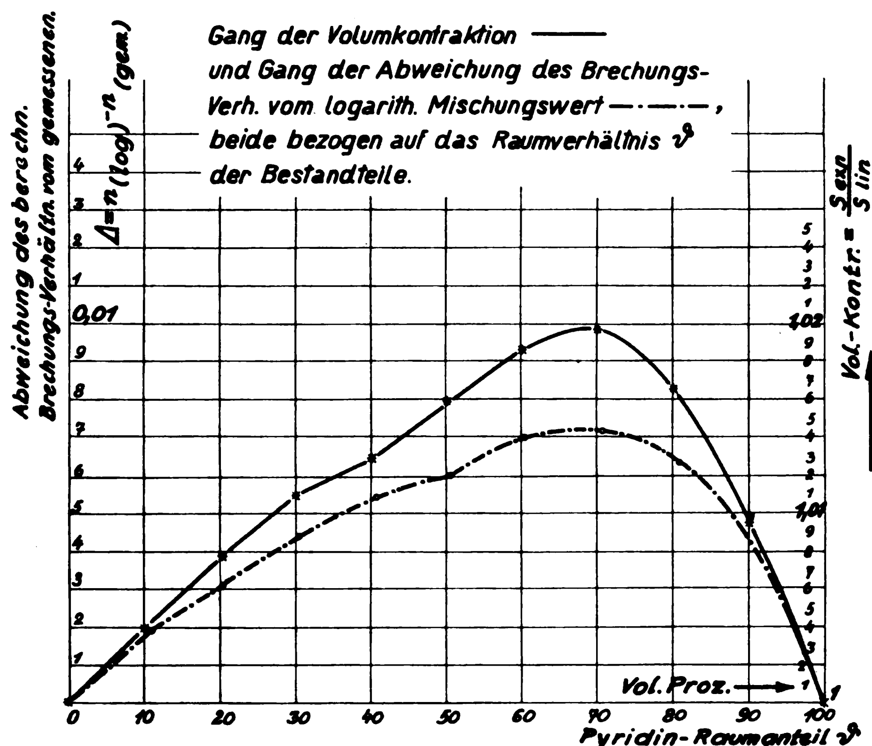


Diagramm 2.

Interpolation daher unsicherer und die Fehler, die durch die verschiedenen Grade der „Wasserfreiheit" des als Ausgangskörper verwendeten Pyridinmaterials machen sich auf dieser Seite der Kurve geltend[1]).

Tabelle III.

Volumkontraktion für Pyridin — Wasser-Gemische nach W. Jones.

Volumkontraktion $K' = \frac{s_{gemessen}}{s_{linear}}$.

Pyridin in Wasser: Gewichts-prozente	Volum-prozente	$s_{gemessen}$	s_{linear}	K'
0	00,00	0,9971	0,9971	1,0000
10	10,18	0,9991	0,9951	1,0040
20	20,33	1,0008	0,9932	1,0077
30	30,43	1,0020	0,9912	1,0110
40	40,49	1,0021	0,9893	1,0129
50	50,51	1,0032	0,9813	1,0159
60	60,48	1,0028	0,9854	1,0187
70	70,42	1,0018	0,9834	1,0197
80	80,32	0,9979	0,9815	1,0167
90	90,18	0,9888	0,9795	1,0095
100	100,00	0,9776	0,9776	1,0000

1) Dieser Zusammenhang der beiden Kurven des Diagramms 2 ist von irgendwelchen Spezialannahmen über den Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsquotient vollkommen unabhängig; im besonderen daher auch von der für Gase als richtig erwiesenen Gleichung, die weiter oben herangezogen wurde.

Unterhalb 50 Proz. Volumkonzentration stimmen die nach der logarithmischen Mischungsregel unter Berücksichtigung der Volumkontraktion berechneten Werte des Brechungsquotienten derart mit den mit dem Refraktometer gemessenen überein, daß trotz Verschiedenheit der Beobachter und Verschiedenheit des Ausgangsmaterials die Abweichungen durchwegs kleiner sind als 1 Hundertstel Prozent der gemessenen Größe.

Ergebnis.

I. Die vom Verfasser für Widerstand, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante binärer Gemische als geltend dargetane logarithmische Mischungsregel ist auch zur Berechnung des optischen Brechungsverhältnisses von Mischkörpern verwendbar.

II. Für gewisse Mischreihen, z. B. Schwefelkohlenstoff-Metylal liefert die logarithmische Mischungsregel ohne weiteres die richtigen Werte mit weitgehender Genauigkeit.

III. Tritt bei der Mischung Volumkontrak-

tion auf, so ist die Einwirkung der Dichteänderung, in der bei Gasen bekannten Weise, dem nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebenden Werte hinzuzurechnen.

IV. Die so berechneten Werte des Brechungsverhältnisses der Mischreihe Pyridin — Wasser stimmen innerhalb der Genauigkeit, mit der die Volumkontraktion gemessen ist, mit den Werten, die sich durch Messung mit dem Totalrefraktometer ergeben, vollkommen überein.

Bei Pyridinkonzentrationen unterhalb 50 Volumprozent liegt die numerische Übereinstimmung in allen Fällen innerhalb ein Hundertstel Prozent des Wertes des Brechungsquotienten.

V. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus dem Brechungsverhältnis einer Mischreihe die Volumkontraktionsreihe zu errechnen und umgekehrt: aus den Brechungsverhältnissen der Ausgangskörper und aus der Volumkontraktion der Mischreihe die Reihe der Brechungsquotienten ohne weiteres zu berechnen.

Es genügt sodann jeweils die Bestimmung eines einzigen Wertes des optischen Brechungsverhältnisses zur quantitativen Analyse eines binären Gemisches.

Reichenberg, am 9. Februar 1925.

(Eingegangen 17. Februar 1925.)

Über das Gravitationsfeld eines sich bewegenden Massenpunktes und das dynamische Zweikörperproblem in der Einsteinschen Theorie.

Von Johann Kudar.

I.

Es sei gegeben ein Bezugssystem K mit den Lorentzschen Grenzbedingungen im Unendlichen

$$(ds^2 = dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2)$$

und bewege sich ein Massenpunkt in diesem Bezugssystem mit der konstanten Geschwindigkeit v in der x_1-Richtung. Transformieren wir diesen Massenpunkt in Ruhe (Bezugssystem K') mit Hilfe der Lorentz-Transformation:

$$\left.\begin{aligned} x_0' = \frac{x_0 - v x_1}{\sqrt{1-v^2}}, \quad x_1' = \frac{x_1 - v x_0}{\sqrt{1-v^2}}, \\ x_2' = x_2, \quad x_3' = x_3, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

dann gelten im System K' ebenfalls die normalen Grenzbedingungen im Unendlichen

$$(ds^2 = dx_0'^2 - dx_1'^2 - dx_2'^2 - dx_3'^2),$$

da die Lorentz-Transformation die Lorentz-Form invariant läßt. Wir haben also in dem K'-System einen ruhenden Massenpunkt; folglich gilt in K' die Maßbestimmung des kugelsymmetrischen Gravitationsfeldes:

$$ds^2 = g_{00}' dx_0'^2 - (dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2) -$$
$$- l(x_1' dx_1' + x_2' dx_2' + x_3' dx_3')^2; \quad g_{00}' = 1 - \frac{\alpha}{r},$$
$$l = \frac{\alpha}{r^2(r-\alpha)}; \quad r = \sqrt{x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2}.$$

Nach Anwendung der Lorentz-Transformation (1) bekommen wir die Maßbestimmung des K-Systems:

$$ds^2 = \sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\, dx_i\, dx_k,$$

worin gilt:

$$\left.\begin{aligned}
g_{00} &= \frac{g_{00}' - v^2}{1-v^2} - l v^2 \left(\frac{x_1 - v x_0}{1-v^2}\right)^2, \quad g_{01} = v\left[\frac{1-g_{00}'}{1-v^2} + l\left(\frac{x_1 - v x_0}{1-v^2}\right)^2\right], \\
g_{02} &= l v \frac{x_1 - v x_0}{1-v^2} x_2, \quad g_{03} = l v \frac{x_1 - v x_0}{1-v^2} x_3, \\
g_{11} &= \frac{g_{00}' v^2 - 1}{1-v^2} - l\left(\frac{x_1 - v x_0}{1-v^2}\right)^2, \quad g_{12} = -l \frac{x_1 - v x_0}{1-v^2} x_2, \quad g_{13} = -l \frac{x_1 - v x_0}{1-v^2} x_3, \\
g_{22} &= -1 - l x_2^2, \quad g_{23} = -l x_2 x_3, \quad g_{33} = -1 - l x_3^2.
\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Darin sind g_{00}' und l wie oben, und

$$r = \sqrt{\frac{(x_1 - v x_0)^2}{1-v^2} + x_2^2 + x_3^2}.$$

Wegen der Kovarianz sind diese g_{ik} strenge Lösungen der Feldgleichungen, wenn $v = \text{const}$ ist. Also stellt (2) das Gravitationsfeld eines sich geradlinig-gleichförmig bewegenden Massenpunktes dar.

Lassen wir die Bewegungsrichtung mit der x_1-Richtung nicht zusammenfallen, so können wir mit Hilfe der allgemeinen Lorentz-Transformation[1]) auf ähnliche Weise die Maßbestimmung des Gravitationsfeldes des im K-System sich an einer beliebigen Geraden gleichförmig bewegenden Massenpunktes ermitteln. Die g_{ik} werden von der kosmischen Zeit und den Geschwindigkeitskomponenten v_i abhängen.

Der Gedanke liegt nahe, die so gewonnene Maßbestimmung, welche für $v_i = \text{const}$ streng

1) Vgl. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 207. Berlin 1922.

gültig ist, auch in dem Falle, wenn die Bewegung nicht geradlinig-gleichförmig ist (also v_1, v_2, v_3 gegebene Funktionen der kosmischen Zeit sind), näherungsweise als gültig zu betrachten. So wäre möglich, auch das Zweikörperproblem näherungsweise zu behandeln.

Seien die Weltkoordinaten des einen Massenpunktes $(m')\ x_i'$, die des anderen $(m'')\ x_i''$. Die Zeitkoordinaten der beiden Massenpunkte haben wir so einander zuzuordnen, daß immer $x_0' = x_0''$ sei. Das Gravitationsfeld des m'' wirkt auf m', dessen Bewegungsgleichungen werden:

$$\frac{d^2 x_i'}{ds'^2} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3} \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}'' \frac{dx_\alpha'}{ds'}\frac{dx_\beta'}{ds'} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3), \tag{3}$$

worin die Christoffel-Symbole $\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}''$ von

$$m'', x_0, x_k', x_k'', \frac{dx_k''}{dx_0}, \frac{d^2 x_k''}{dx_0^2} \quad (k = 1, 2, 3)$$

abhängen. Ebenso werden die Bewegungsgleichungen des m'':

$$\frac{d^2 x_i''}{ds''^2} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3} \begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}' \frac{dx_\alpha''}{ds''}\frac{dx_\beta''}{ds''} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3), \tag{4}$$

worin $\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}'$ von

$$m', x_0, x_k'', x_k', \frac{dx_k'}{dx_0}, \frac{d^2 x_k'}{dx_0^2} \quad (k = 1, 2, 3)$$

abhängen.

Eliminieren wir die Eigenzeiten s' und s'' mit Hilfe der Relationen:

$$ds' = \sqrt{\sum_{\alpha\,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}'' \frac{dx_\alpha'}{dx_0}\frac{dx_\beta'}{dx_0}} \cdot dx_0,$$

$$ds'' = \sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}' \frac{dx_\alpha''}{dx_0}\frac{dx_\beta''}{dx_0}} \cdot dx_0$$

(worin $g_{\alpha\beta}''$ von

$$m'', x_0, x_k', x_k'', \frac{dx_k''}{dx_0} \quad (k = 1, 2, 3)$$

und $g_{\alpha\beta}'$ von

$$m'', x_0, x_k'', x_k', \frac{dx_k'}{dx_0} \quad (k = 1, 2, 3)$$

abhängen), so lauten die Bewegungsgleichungen (3) und (4):

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dx_0}\left(\frac{\dfrac{dx_i'}{dx_0}}{\sqrt{\sum\limits_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}''\dfrac{dx_\alpha'}{dx_0}\dfrac{dx_\beta'}{dx_0}}}\right) + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}'' \frac{\dfrac{dx_\alpha'}{dx_0}\dfrac{dx_\beta'}{dx_0}}{\sqrt{\sum\limits_{\alpha\,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}''\dfrac{dx_\alpha'}{dx_0}\dfrac{dx_\beta'}{dx_0}}} = 0 \\ &\frac{d}{dx_0}\left(\frac{\dfrac{dx_i''}{dx_0}}{\sqrt{\sum\limits_{\alpha\,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}'\dfrac{dx_\alpha''}{dx_0}\dfrac{dx_\beta''}{dx_0}}}\right) + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{Bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{Bmatrix}' \frac{\dfrac{dx_\alpha''}{dx_0}\dfrac{dx_\beta''}{dx_0}}{\sqrt{\sum\limits_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta}'\dfrac{dx_\alpha''}{dx_0}\dfrac{dx_\beta''}{dx_0}}} = 0 \end{aligned}\right| \quad (i = 0, 1, 2, 3). \tag{3a u. 4a}$$

Diese simultanen Gleichungen enthalten die kosmische Zeit als unabhängige Variable.

II.

Das eben angegebene Verfahren kann man folgendermaßen explizit durchführen.

Sei die Bewegung des Massenpunktes im K-System durch die Funktionen

$$x_i = w_i(x_0) \quad (i = 1, 2, 3)$$

dargestellt. Denken wir uns augenblicklich, daß die Bewegung geradlinig-gleichförmig ist $\left(\text{mit den Geschwindigkeitskomponenten } \dot{w}_i = \dfrac{dw_i}{dx_0}\right)$.

Sei K ein in bezug auf K parallelverschobenes (aber in K ruhendes) Koordinatensystem, dessen Anfangspunkt mit dem (sich geradlinig-gleichförmig bewegenden) Massenpunkt für $x_0 = 0$ zusammenfällt. So können wir den Massenpunkt in Ruhe transformieren, und zwar mit Hilfe einer Lorentz-Transformation (K'-System) bzw. mit Hilfe einer Galilei-Transformation (K'-System). Das K'-System hat die normalen Grenzbedingungen im Unendlichen.

Die Lorentz-Transformation

$$K'(\cdots x_i' \cdots) \rightarrow \mathsf{K}(\cdots \mathsf{x}_i \cdots)$$

für die Koordinaten und ihre Differentiale stellt das folgende Schema[1]) dar:

1) E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 207. Berlin 1922.

(A)		dx_0 [1]) x_0 [1])	$d\mathrm{x}_1$ x_1	$d\mathrm{x}_2$ x_2	$d\mathrm{x}_3$ x_3
dx_0'	x_0'	λ	$-\dot{w}_1\lambda$	$-\dot{w}_2\lambda$	$-\dot{w}_3\lambda$
dx_1'	x_1'	$-\dot{w}_1\lambda$	$1-\frac{\dot{w}_1^2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$
dx_2'	x_2'	$-\dot{w}_2\lambda$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_2}{\dot{w}^2}\mu$	$1-\frac{\dot{w}_2^2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_2\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$
dx_3'	x_3'	$-\dot{w}_3\lambda$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_2\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$	$1-\frac{\dot{w}_3^2}{\dot{w}^2}\mu$

worin $\lambda = \frac{1}{\sqrt{1-\dot{w}^2}}$, $\mu = 1 - \lambda$ und

$$\dot{w}^2 = \dot{w}_1^2 + \dot{w}_2^2 + \dot{w}_3^2$$

bedeuten.

Die Galilei-Transformation

$$\mathrm{K}(\cdots \mathrm{x}_i \cdots) \rightarrow \mathrm{K}'(\cdots \mathrm{x}_i' \cdots)$$

$$\mathrm{x}_i = \mathrm{x}_i' + \dot{w}_i x_0$$
$$d\mathrm{x}_i = d\mathrm{x}_i' + \dot{w}_i dx_0$$

und die Galilei-Transformation

$$\mathrm{K}'(\cdots \mathrm{x}_i' \cdots) \rightarrow K(\cdots x_i \cdots)$$

lautet:

$$\mathrm{x}_i' = x_i - w_i$$
$$d\mathrm{x}_i' = dx_i - \dot{w}_i dx_0.$$

Also wird das Schema der Transformation $K'(\cdots x_i' \cdots) \rightarrow K(\cdots x_i \cdots)$ für die Koordinaten und ihre Differentiale:

(B)		dx_0 x_0	dx_1 $x_1 + \dot{w}_1 x_0 - w_1$	dx_2 $x_2 + \dot{w}_2 x_0 - w_2$	dx_3 $x_3 + \dot{w}_3 x_0 - w_3$
dx_0'	x_0'	λ	$-\dot{w}_1\lambda$	$-\dot{w}_2\lambda$	$-\dot{w}_3\lambda$
dx_1'	x_1'	$-\dot{w}_1\lambda$	$1-\frac{\dot{w}_1^2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$
dx_2'	x_2'	$-\dot{w}_2\lambda$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_2}{\dot{w}^2}\mu$	$1-\frac{\dot{w}_2^2}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_2\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$
dx_3'	x_3'	$-\dot{w}_3\lambda$	$-\frac{\dot{w}_1\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$	$-\frac{\dot{w}_2\dot{w}_3}{\dot{w}^2}\mu$	$1-\frac{\dot{w}_3^2}{\dot{w}^2}\mu$

worin λ und μ ihre vorige Bedeutung haben.

Bisher haben wir immer vorausgesetzt, daß der Massenpunkt sich geradlinig-gleichförmig bewegt. In diesem Falle gilt im K'-System die Schwarzschild-Hilbertsche Maßbestimmung:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dx_0'^2 - (dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2) - $$
$$- \frac{\alpha}{r^2(r-\alpha)} (x_1' dx_1' + x_2' dx_2' + x_3' dx_3')^2$$
$$(r = \sqrt{x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2}), \tag{5}$$

da der Massenpunkt sich im Anfangspunkt des K'-Systems befindet, und in K' die normalen Grenzbedingungen gelten.

Führen wir in (5) die Transformation (B) ein, so können wir die strenge Form der Maßbestimmung des Gravitationsfeldes eines sich in K auf einer beliebigen Geraden gleichförmig bewegenden Massenpunktes ohne weiteres ausrechnen.

Ist die Bewegung nicht geradlinig-gleichförmig, so können wir kein Koordinatensystem mit normalen Grenzbedingungen finden, in dem der Massenpunkt sich dauernd in Ruhe befinde. Es gibt aber für jeden Augenblick ein K'-System mit normalen Grenzbedingungen, welches sich in bezug auf K mit der augenblicklichen Geschwindigkeit des Massenpunktes bewegt. Dann wird aber (B) keine eigentliche Punkttransformation, sondern setzt sich dieses Transformationsschema aus einer Punkttransformation und aus einer infinitesimalen Lorentz-Transformation zusammen. In diesem Sinne dürfen wir die so gewonnene Maßbestimmung (welche also aus (1) durch Anwendung der Transformation (B) entsteht) auch im Falle einer beliebigen Bewegung näherungsweise gültig betrachten. Sei diese Maßbestimmung:

$$ds = \sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\, dx_i\, dx_k,$$

so hängen g_{ik} von den vier Weltvariablen x_0, x_1, x_2, x_3 und von w_1, w_2, w_3; $\dot{w}_1, \dot{w}_2, \dot{w}_3$ ab. Dementsprechend werden in den Christoffel-Symbolen noch die Beschleunigungen

$$\ddot{w}_1 \left(= \frac{d^2 w_1}{dx_0^2}\right), \ddot{w}_2, \ddot{w}_3$$

vorkommen.

In den so ermittelten g_{ik}-Komponenten und Christoffel-Symbolen identifizieren wir die freien Variablen x_1, x_2, x_3 mit den Koordinaten des einen, w_1, w_2, w_3 mit den des anderen Massenpunktes; so bekommen wir nach Gleichungen (3a) und (4a) die explizite Form der Bewegungsgleichungen des Zweikörperproblems.

Szeged (Ungarn), 10. März 1925.

(Eingegangen 12. März 1925.)

1) Man beachte, daß in K, K und K' dieselbe kosmische Zeit gilt.

Eine einfache Ableitung des Widerstandsgesetzes sehr kleiner Kugeln in Gasen.

Von Th. Sexl.

§ 1. Es seien in einem Gase regellos kugelförmige Teilchen suspendiert. Unter dem Einfluß einer Kraft $\mathfrak{K} = -\operatorname{grad}\Phi$ sollen die Teilchen eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v} = \frac{\mathfrak{K}}{W}$ erhalten. Dann gilt nach bekannten Einsteinschen Überlegungen für den dynamischen Gleichgewichtszustand dieser suspendierten Teilchen

$$\frac{n\mathfrak{K}}{W} - D\operatorname{grad} n = 0 = \operatorname{grad}\left(\frac{\Phi}{DW} + \log n\right);$$

integriert $n = \text{const}\, e^{-\frac{\Phi}{DW}}$. Mit Hilfe des bekannten Satzes der statistischen Mechanik[1]) $n = \text{const}\, e^{-\frac{\Phi}{kT}}$ folgt die Einsteinsche Relation $kT = DW$. Der Widerstand eines suspendierten Teilchens wird somit $W = \frac{kT}{D}$. Nach O. E. Meyer[2]) ist

$$D = \frac{3\sqrt{kT}}{16\sqrt{\frac{\pi}{2}}(r_1 + r_2)^2 (N_1 + N_2)\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}}.$$

Diesen Wert für D eingesetzt ergibt, da

$$\sqrt{kT} = \sqrt{\frac{m_1 \pi}{8}} \cdot \bar{c}_1,$$

$$W = \frac{4}{3}\pi \bar{c}_1 (N_1 + N_2)\sqrt{m_1}\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}(r_1 + r_2)^2.$$

1) Vgl. Cl. Schaefer, Theor. Phys. II, S. 647.

2) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 270. In obiger Formel ist der Unterschied zwischen $(\bar{c})^2$ und $\bar{c^2}$ berücksichtigt, was bei O. E. Meyer selbst nicht der Fall ist.

Es seien in der Volumeinheit nur wenige, den Gasmolekülen gegenüber große, der mittleren freien Weglänge l gegenüber kleine, kugelförmige Teilchen suspendiert. Bezieht sich der Index 1 auf das Gas, der Index 2 auf das suspendierte Teilchen, so folgt unter Berücksichtigung von $N_1 + N_2 \rightarrow N_1$,

$$\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \rightarrow \sqrt{m_1} \quad \text{und} \quad (r_1 + r_2)^2 \rightarrow r_2^2$$

$$W = \frac{4}{3}\pi \bar{c}_1 N_1 m_1 r_2^2.$$

Da $\mu = \varkappa \bar{c}_1 N_1 m_1 l$ ist, so erhält man schließlich für den Widerstand eines kugelförmigen in einem Gase unter dem Einfluß einer Kraft $\mathfrak{K}$ sich bewegenden Teilchens die Formel

$$W = \frac{4}{3}\pi \frac{\mu}{\varkappa l} r_2^2 = \frac{6\pi\mu a^2}{Al},$$

wobei der Teilchenradius wie gewöhnlich mit a bezeichnet wurde und $\frac{9\varkappa}{2} = 1{,}575 = A$ gesetzt ist.

§ 2. Die erhaltene Formel ist mit dem Stokes-Cunninghamschen[1]) Widerstandsgesetz

$$\mathfrak{K} = \frac{6\pi\mu a}{1 + A\frac{l}{a}} \cdot \mathfrak{v},$$

da dieses für $\frac{l}{a} \gg 1$ in $\mathfrak{K} = \frac{6\pi\mu a^2}{Al} \cdot \mathfrak{v}$ übergeht, in Einklang. Auch mit kürzlich veröffentlichten Rechnungen Epsteins[2]) besteht völlige Übereinstimmung.

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A), **83**, 357, 1910; F. Zerner, Phys. Zeitschr. **20**, 546, 1919.

2) P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924.

Universität Wien, III. phys. Inst., Februar 1925.

(Eingegangen 11. März 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die physikalische Natur des erdmagnetischen Feldes.

(Erweiterung eines Referates, gehalten auf der Naturforscherversammlung, Innsbruck, September 1924.)

Von G. Angenheister.

Inhalt.

I. Die Zerlegung des erdmagnetischen Feldes.

Das erdmagnetische Feld an der Oberfläche der Erde zeigt eine räumliche und eine zeitliche Veränderlichkeit. Die Aufgabe der Beobachtung ist somit eine zweifache: Die erdmagnetischen Land- und Weltvermessungen ermitteln die geographische Verteilung des Feldes; etwa 50 über die ganze Erde verteilte Observatorien verfolgen fortlaufend die zeitlichen Variationen.

Seereisen, gelegentliche Expeditionen zu Forschungszwecken und die magnetische Vermessung der Kulturländer haben in den letzten Jahrhunderten das Material geliefert, das zu Berechnungen des Potentials des erdmagnetischen Feldes und zur Konstruktion von Karten isomagnetischer Linien (gleicher Kraft- oder Richtungskomponenten) verwendet werden konnte. Dies Material war inhomogen, — nur verhältnismäßig selten waren für einen Ort alle drei Elemente: Intensität und Richtungswinkel, gemessen —; sodann war es durch die Zufälligkeit seines Entstehens räumlich und zeitlich sehr ungleichförmig verteilt. Die unzureichende Kenntnis der Säkularvariation erschwerte die Reduktion auf eine gleiche Epoche. Erst die seit 1905 durch die Carnegie-Institution von L. A. Bauer systematisch unternommene Weltvermessung, besonders der Ozeane und bisher ungenügend vermessenen Landgebiete (Afrika, Australien, Südamerika, China usw.) schaffte eine zeitlich und räumlich weit homogenere Grundlage. Diese Vermessung ist jetzt zu einem vorläufigen Abschluß gekommen. Sie fügt dem bisherigen Material rund 4000 Landstationen und 3000 Seestationen hinzu, zu denen Seefahrten von 600 000 km Länge auf einem eisenfreien Schiff notwendig waren.

Die 50 Observatorien liegen sehr ungleichmäßig verteilt; die meisten liegen in Europa; bislang nur 4 auf der südlichen Halbkugel, zu denen die Carnegie-Institution in den letzten Jahren eins in Australien und eins in Peru hinzugefügt hat; nur zwei liegen im weiten Gebiet des Stillen Ozeans, in Honolulu und das 1905 gegründete deutsche geophysikalische Observatorium in Samoa, das seit 1921 gemeinsam von der englischen Verwaltung Samoas und der Carnegie-Institution weitergeführt wird.

Die jetzt erreichte Genauigkeit der Vermessung verlangt eine häufige Vergleichung der Reise- und der Normalinstrumente der verschiedenen Länder untereinander. Ein internationaler magnetischer Standard ist in einer langen und mühsamen Arbeit durch solche Vergleichungen an allen Observatorien der Welt unter Leitung der Carnegie-Institution geschaffen.

Für eine analytische Behandlung der an der kugelförmigen Erdoberfläche gewonnenen erdmagnetischen Beobachtungen sind, soweit die erdmagnetischen Kräfte ein Potential besitzen, Kugelfunktionen die geeignete, und seit Gauß auch stets benutzte Form der Darstellung. Man hofft dabei schon durch wenige Glieder der Entwicklung die wesentlichen Züge der Kraftverteilung an der Erdoberfläche darzustellen, auch in den Gebieten, für die selbst keine Beobachtungen vorliegen, z. B. für die Polkappen. Dies letztere ist natürlich streng nicht zu erwarten, auch nicht für die ersten Glieder. Streng gültig sind die Koeffizienten stets nur für das vermessene Gebiet. Je dichter ferner das Vermessungsnetz wird, je mehr also Inhomogenitäten, die nur in hochgelegenen Schichten ihren Sitz haben, durch die Vermessung erfaßt werden, desto zahlreicher werden die höheren Glieder, die zu ihrer Darstellung notwendig sind, und um so mehr werden diese zu rein empirischen Konstanten. Dies zeigt insbesondere die letzte Berechnung für die Epoche 1922. Die Reihen konvergieren schlecht; den höheren Gliedern kommt nur eine formale Bedeutung zu.

Bei jedem Glied der Entwicklung, dem eine gesonderte physikalische Ursache zukommt, wird man im allgemeinen diese um so tiefer in der Erde zu suchen haben, je niedriger seine Ordnungszahl ist.

Die Darstellung in Kugelfunktionen ermöglicht für die Konstruktion isomagnetischer Karten eine Interpolation und in erster Annäherung (nach der obigen Einschränkung) auch eine Extrapolation. Sodann aber — und das ist für die physikalische Deutung der Beobachtungen besonders wichtig — erlaubt sie auch eine Aussage über den Sitz der Ursache des erdmagnetischen Feldes. Sie ermöglicht die Trennung innerer und äußerer Felder, die ganz im Erdinnern oder ganz im Außenraum liegen und je für sich ein Potential besitzen. Die Vertikalkomponente des inneren $Z_i = \Sigma(n+1)\,P^{(n)}$ und des äußeren Anteils $Z_a = -\Sigma n p^{(n)}$ besitzen entgegengesetzte Richtung an der Erdoberfläche. Neben diesen beiden Potentialfeldern kann zum Feld an der Erdoberfläche auch noch ein drittes Feld beitragen, das kein Potential besitzt. Sein Anteil an dem Feld an der Erdoberfläche ist gleich dem Wert des Linienintegrals der erdmagnetischen Kraft längs einer geschlossenen Kurve auf der Erdoberfläche. Dieser Wert ist äquivalent mit der 4π fachen Stärke elektrischer Ströme, die die umschlossenen Flächen senkrecht durchsetzen. ($\int H\,ds = 4\pi i$)

Der relative Beitrag zum magnetischen Feld an der Erdoberfläche beträgt für das innere Feld etwa 94 Proz., für das äußere und potentiallose im Mittel ungefähr je 3 Proz. Der magnetische Nordpol liegt nach den Beobachtungen

der Amundsen-Expedition bei 96° W und 71° N. Die nördliche Achsenspur des inneren Feldes liegt nach der Berechnung für die Epoche 1922 $7^1/_2{}^0$ nördlich und 27° östlich davon; diejenige des äußeren $4^1/_2{}^0$ nördlich und 25° westlich davon!

II. Das innere permanente Feld.

Der rotationssymmetrische Anteil.

Die geographische Verteilung des inneren Feldes entspricht zum größten Teil einer homogenen Magnetisierung des Erdkörpers um eine Achse $\varphi\lambda$, die gegen die Drehachse nur wenig (um $11^1/_2{}^0$) geneigt ist. Man kann das Moment m_i des Innenfeldes in einen rotations-symmetrischen, polaren Anteil m_p und einen dazu senkrechten fünfmal kleineren äquatorialen m_q zerlegen (1):

$$p_i = \frac{m_p}{R^3} = g_1{}^0; \quad q_i = \frac{m_q}{R^3} = \sqrt{(g_1{}^1)^2 + (h_1{}^1)^2};$$

$$m_i = \sqrt{(m_p)^2 + (m_q)^2};$$

wo R den Erdradius, $g_1{}^0 g_1{}^1 h_1{}^1$ in bekannter Schreibweise Koeffizienten der Entwicklung nach Kugelfunktionen bedeuten. Die Angaben der folgenden Tabellen sind in Gamma ($\gamma = 10^{-5}$ c. g. s.).

Epoche	p_i	q_i	$\frac{m_i}{R^3}$	φ_i	λ_i
1842	32 169	6447	32 809	78° 40' N	64° 39' W
1885	31 733	6431	32 378	78 32	68 30
1922	30 468	6182	31 089	78 32	69 08

Die geringe Neigung der magnetischen Achse gegen die Rotationsachse deutet an, daß der Hauptanteil des Innenfeldes der Erde, nämlich die polare Komponente (Längsmagnetisierung) in einer nahen Beziehung zur Umdrehung der Erde stehen muß. Diese Theorie ist vielfach diskutiert worden (2). Nimmt man außerdem eine Unsymmetrie im inneren Aufbau, in der Suszeptibilität der Erde an, so ergibt sich die äquatoriale Komponente (die Quermagnetisierung) aus der induzierenden Wirkung der Längsmagnetisierung in diesem inhomogenen Erdinnern. Diese Vorstellung eines Zusammenhanges mit der Rotation ist naheliegend, und sie wird noch gestützt durch den Nachweis des Magnetfeldes der Sonne, dessen Achsenrichtung zur Rotationsrichtung dieselbe Beziehung aufweist wie das Erdfeld zur Erddrehung.

Vergleich des Magnetfeldes der Sonne und Erde.

Es ist daher wohl angebracht, die Magnetfelder der Sonne und Erde eingehender miteinander zu vergleichen (3).

Es gelang Hale und seinen Mitarbeitern durch Beobachtungen des Zeemaneffektes außer den starken Magnetfeldern in Sonnenflecken (bis 4000 Γ) auch ein allgemeines Magnetfeld der Sonne nachzuweisen. Doch liegt der Effekt hier sehr nahe an der Fehlergrenze. Selbst bei der verwendeten hohen Dispersion von etwa 5 mm für 1 Å betrug der Effekt nur 0,003 mm, während die Breite der Linien selbst hundertmal größer war. Trotzdem kann man als gesichert hinnehmen, daß die Sonne ein Magnetfeld besitzt, dessen Feldstärke am magnetischen Pol der Sonne H_p etwa 30—50 Γ beträgt und dessen Form im wesentlichen dem einer gleichförmig magnetisierten Kugel entspricht. Der Zeemaneffekt wurde an verschiedenen Linien bestimmt, 11 Linien des *Fe*, 8 *Cr*, 4 *Ni*, 5 *V*, 1 *Ti* und an einer besonders geeigneten aber unbekannten Linie. Der Effekt war nicht an allen Linien gleich. Diese verschiedenen Linien gehören nach den Beobachtungen am Flashspektrum zu verschiedenen Niveaus der umkehrenden Schicht, und Hale glaubt auf Grund dessen innerhalb der umkehrenden Schicht eine starke Abnahme des Feldes nach außen hin feststellen zu können, von 55 Γ in 250 km zu 10 Γ in 400 km Höhe. Dies verträgt sich nicht mit der allgemeinen Form des Feldes, das dem einer gleichförmig magnetisierten Kugel entspricht und dessen Abnahme nach außen $\frac{dH}{dr}$ daher proportional mit $3\frac{H}{r}$, also rund tausendmal kleiner sein sollte. In der Tat zeigen die Werte von H_p als Funktion der Höhe eine starke Streuung, so daß man sie besonders in Anbetracht der hohen Fehlergrenze auch als eine Streuung um einen einzigen Mittelwert auffassen könnte. Als weiteres sehr wichtiges Ergebnis der Untersuchung ergab sich, daß der Magnetpol der Sonne um 6° vom Rotationspol entfernt ist und diesen in 31,5 Tagen umkreist. Die Sonne hat nun keine einheitliche Rotationszeit; diese nimmt im selben Niveau mit der Breite zu, und in derselben Breite mit der Tiefe. In der umkehrenden Schicht beträgt sie am Äquator $26^1/_2$, in 45° Breite $30^1/_2$ Tag. Aus den Eintrittszeiten großer erdmagnetischer Störungen wissen wir, daß sich diese wiederholen nach Zeiträumen, die sehr nahe ganze Vielfache von 30 Tagen sind. Die Ausbrüche großer Störungen scheinen danach verknüpft zu sein mit Aktionzentren auf der Sonne, die in einem Niveau liegen, das auch in niederen Breiten in 30 Tagen rotiert. Die gleichzeitig beobachteten Sonnenflecken finden sich ja nur in niederen Breiten. Es hat danach den Anschein, daß in größeren Tiefen der Sonne

eine für alle Breiten einheitliche Rotationszeit von annähernd 30 Tagen besteht, und daß dies Niveau gleichzeitig der Träger des allgemeinen magnetischen Feldes der Sonne ist.

Der wesentliche Teil des Magnetfeldes der Erde und Sonne ist ähnlich in der Form und gleich in der Richtung, falls diese auf die Richtung der Rotation bezogen wird. Die Neigung der magnetischen Achse gegen die Rotationsachse ist bei beiden gering ($11^1/_2{}^0$ und 6^0). Die Magnetisierung der Volumeneinheit J ist für die Erde 0,08, für die Sonne 6,6. Wenn man nur die rotationssymmetrischen Anteile der Magnetfelder vergleicht 0,073 und 6,6.

Hierbei ist für die Sonne der von Hale angegebene Wert für die tiefste Schicht nämlich $H_p = 55\,\Gamma$ zugrunde gelegt. Sachgemäßer wäre vielleicht ein Mittelwert $H_p = 35$, der zu $J_s = 4{,}2$ führt.

Eine Zurückführung der Magnetisierung auf die magneto-mechanische (gyrostatische) Wirkung der Rotation hat viel Bestechendes, führt aber auf Bedenken. Die Versuche von Einstein und De Haas einerseits und von Barnet andererseits haben gezeigt, daß für ferromagnetische Körper eine Beziehung nachweisbar ist zwischen dem magnetischen Moment $\mathfrak{M} = \frac{1}{2} e r^2 \omega$ und dem mechanischen Impulsmoment $I = m r^2 \omega$ eines Elektrons, das den Atomkern umkreist. Befindet sich das Atom in einem rotierenden Körper und ist die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Körpers ω', so erfährt das Atom, das gleichzeitig einen Kreisel und einen Elementarmagneten darstellt, ein Drehmoment $\mathfrak{d} = -2\frac{m}{e}\mathfrak{M}\,\omega'$. Das Drehmoment sucht die Achse des Atoms (Elementarmagneten) parallel zur Drehachse des Körpers zu stellen. Dies führt zu einer Magnetisierung des Körpers, die bis zur Sättigung gehen müßte, wenn nicht die Zusammenstöße der Wärmebewegung und das entmagnetisierende Feld dies verhindern würden. Barnet (3a) benutzte rotierende Stäbe und verglich die Manetisierung durch Rotation mit der durch ein äußeres Feld. Er fand für eine Umdrehung pro Sekunde eine Magnetisierung der Volumeinheit $J = 1{,}5 \times 10^{-6}$. Für Kugeln ist ein etwas geringerer Effekt zu erwarten. Sieht man davon ab, so würde unter sonst gleichen Verhältnissen für eine Kugel von der Winkelgeschwindigkeit der Erde sich ergeben $J = 1{,}7 \times 10^{-11}$, also mehr als 10^{10} mal zu klein. Wollte man demnach die Magnetisierung der Erde durch die hier beschriebene Wirkung der Rotation erklären, so müßte man wohl sehr ungewöhnliche Annahmen über das physikalische Verhalten des Erdinneren machen. Nimmt man an, daß diese Verhältnisse im Erd- und Sonneninnern die gleichen sind, so müßten die Magnetisierungen sich proportional der Winkelgeschwindigkeit ergeben, also $\frac{J_s}{J_e} = \frac{1}{31{,}5}$. Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall. Die Beobachtung ergibt $\frac{J_s}{J_e} = 90$ für die zur Rotation symmetrischen Anteile, also einen 2800 mal größeren Wert. Eine Magnetisierung durch Rotation, die allein von der Winkelgeschwindigkeit abhängt, genügt offenbar nicht. Es hat vielmehr den Anschein, daß in der Größe der Magnetisierung sich die Größe der Masse geltend macht.

Die Annahme, daß die Magnetisierung der Sonne und Erde durch die Rotation einer positiven Raumladung und negativen Oberflächenladung zustandekommt, führt zu dieser Anschauung. Hierbei muß die totale Ladung null sein. Denn eine Raum- oder Oberflächenladung allein wird ein elektrostatisches Außenfeld besitzen. Wäre die Raum- oder Oberflächenladung allein vorhanden und so groß, daß sie durch Rotation das erdmagnetische Feld erzeugt, so würde ein elektrostatisches Außenfeld an der Erdoberfläche entstehen, das 10^9 mal größer ist als das aus luftelektrischen Messungen bekannte. Man darf sich die Ladungen natürlich nicht frei beweglich vorstellen, da sie sich sonst vereinigen müßten. Auch kann eine frei bewegliche Oberflächenladung im Innern eines Leiters nicht bestehen. Die physikalischen Schwierigkeiten, denen man hier also begegnet, sollen nicht verkannt werden (2). Entsteht die Magnetisierung einer Kugel durch Rotation einer gleichförmigen Raum- und gleichgroßen Oberflächenladung entgegengesetzten Vorzeichens, so ist das magnetische Potential an der Oberfläche

$$V = V_\sigma + V_\varrho = \omega \sin\varphi\left(\frac{Q}{5} - \frac{S}{2}\right) =$$

$$= -\frac{2}{15}\,Q\,\omega \sin\varphi,$$

wo φ die Breite, Q und S die gesamte Raum- und Oberflächenladung und ω die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Da $V = \frac{\mathfrak{M}}{R^2}\sin\varphi$, so ergibt sich die elektrische Raumdichte hieraus für die Sonne und Erde zu $\varrho_s = 4 \times 10^{-15}$ und $\varrho_e = 19 \times 10^{-15}$ E.M.E.

Ihr Verhältnis $\frac{\varrho_s}{\varrho_e} = 0{,}235$ ist nahe gleich $\frac{d_s}{d_e}$ dem Verhältnis der Dichten von Sonne und Erde, das nach der Beobachtung gleich 0,25 ist. Die totalen Raumladungen von Sonne und Erde verhalten sich dann wie ihre Massen. Für $\frac{Q}{m}$ = const folgt aus den obigen Gleichungen

$\frac{\mathfrak{M}_s}{\mathfrak{M}_e} = \frac{I_s}{I_e}$, d. h. die magnetischen Momente von Sonne und Erde verhalten sich wie ihre mechanischen Drehimpulse. Das Verhältnis der Magnetisierung ist dann $\frac{J_s}{J_e} = \frac{d_s R_s^2 \omega_s}{d_e R_e^2 \omega_e}$. Die Beobachtung ergibt für die rechte Seite 95; für

$$\frac{J_s}{J_e} = \frac{6 \cdot 6}{0{,}073} = 90.$$

Die überraschende Übereinstimmung soll nicht zu hoch bewertet werden, da ja oben gegen den Wert $H = 55\,\Gamma$ Einwände erhoben wurden. Immerhin scheint aber festzustehen, daß die sonst neutrale Materie sich bei der Rotation wie eine Ladung verhält, die pro Masseneinheit annähernd konstant und wenig abhängig von dem physikalischen Zustand der Materie ist. Sie ist von vornherein vorhanden; es wird nicht etwa erst durch die Zentrifugalkräfte eine Trennung der Ladungen herbeigeführt. Sonst müßte sich die Ladung proportional mit ω^2 ergeben.

In Laboratoriumsversuchen werden die zu erwartenden Felder im Vergleich zum Erdfeld sehr gering und daher schwer nachweisbar sein; bei Sternen werden zwar die Felder groß sein können, aber ihr Nachweis durch den Zeemaneffekt schwierig.

Die Quermagnetisierung der Erde.

Unsere Kenntnis vom Erdinnern ist gering. Die Abplattung der Erdfigur, der Betrag der mittleren Dichte und der Dichte des Erdmantels machen es wahrscheinlich, daß sich ein Eisennickelkern im Erdinnern befindet; eine Vorstellung, die durch die sprunghafte Änderung der Geschwindigkeit der seismischen Wellen in der Tiefe eine Stütze findet. Welche Suszeptibilität dieser Eisennickelkern bei der dort herrschenden Temperatur (die wahrscheinlich 1000° weit überschreitet) infolge der überlagernden hohen Drucke von 1 Million Atmosphären annimmt, wissen wir nicht. Die elastischen Eigenschaften des Erdinnern sind jedenfalls infolge des hohen Druckes derart, daß sein Widerstand gegen Formänderung den des Stahles überschreitet. Dies zeigt auch die Gezeitendeformation des festen Erdkörpers. Transversale elastische Wellen können daher das Erdinnere bis zu großen Tiefen passieren. Ob sie im Kern selbst eindringen, ist bisher nicht erwiesen.

Die geothermische Tiefenstufe führt schon in den geringen Tiefen von 50 km zu Temperaturen, die den Schmelzpunkt der Gesteine überschreiten.

L. A. Bauer (1) hat den rotationssymmetrischen Anteil des inneren erdmagnetischen Feldes als Funktion der Breite dargestellt (in γ).

φ	X_i	Z_i
60°	12030	52490
40°	23180	42210
20°	31330	22030
0°	32440	— 2680
20° S	26890	— 23780
40°	20210	— 37650
60°	15100	— 49360

Die Intensität der Magnetisierung des Erdkörpers ist relativ am schwächsten in der Nordpolkappe und in mittleren südlichen Breiten, am stärksten in der Südpolkappe und in den Tropen und mittleren nördlichen Breiten. Die Kontinente (dazu gehört das Südpolargebiet) sind stärker, die Meeresböden (dazu gehört das Nordpolargebiet) sind schwächer magnetisiert; entgegen den bisher geltenden Annahmen, die zur Stützung der Theorie der Kontinentalverschiebung benutzt wurden. So ermutigend eine so einfache Beziehung zu den großen geographischen Zügen der Erde auf den ersten Anblick auch erscheinen mag, und so nahe die Deutung liegt, hier den Einfluß höherer Suszeptibilität der Kontinentalblöcke zu sehen, so sehr stößt doch eine quantitative Rechnung auf Bedenken (4). Bei einer Dicke der obersten Erdrinde von 50 km, wie sie seismische Beobachtung nahelegt, würden zur Erklärung der weitgreifenden tiefliegenden Unterschiede Suszeptibilitäten nötig sein (das Hauptfeld als das induzierende angenommen), die hundertmal größer sind als die der bekannten Gesteine. Die Schwereanomalien und Lotstörungen führen bei isostatischer Massenablagerung zu einer Ausgleichfläche zwischen 60 und 100 km Tiefe, unterhalb der im selben Niveau Dichte- und damit Materialverschiedenheiten, wie sie im Unterschied der Kontinentalblöcke und Meeresböden zutage treten, nicht mehr wahrscheinlich sind. Für die lokalen hochgelegenen Störungen, wie sie z. B. bei der Vermessung der Britischen Inseln und Deutschlands aufgedeckt sind, genügt dagegen die bekannte Verschiedenheit der Suszeptibilität der Gesteine sehr wohl, um die gefundenen Störungsbeträge [von der Größenordnung bis zu 1000 γ] zu erklären. Auf dieselbe Schwierigkeit stößt die gleiche Erklärung für die allgemeine Quermagnetisierung, die in der Entwicklung des Potentials nach Kugelfunktionen mit ihrem wesentlichen Anteil schon im Hauptglied zum Ausdruck kommt und das Maß für die Abweichung der Magnetisierung der Erde von einer rotationssymmetrischen ist. Dieses umfassende Störungsgebiet deutet daher auf tieferliegende Ursachen, auf Tiefen, in denen aber wieder — und darin liegt die Schwierigkeit — Materialverschiedenheiten im selben

Niveau wegen der dort herrschenden Isostasie unwahrscheinlich werden (4)[1].

Das Innenfeld und die säkulare Variation.

Die wesentlichsten Ergebnisse der erdmagnetischen Beobachtungen sind die Bestimmung der Form des erdmagnetischen Feldes, der Neigung der magnetischen Achse gegen die Rotationsachse und der säkularen Wanderung der ersteren um die letztere in einem Zeitraum, der nach vielen Jahrhunderten gemessen werden muß. Die große Schwierigkeit, diese Haupterscheinungen einheitlich abzuleiten, besteht darin, daß sich das erdmagnetische Feld bei der säkularen Wanderung in seinen Hauptanteil unverändert über der Erdoberfläche verschiebt.

Die innere Quermagnetisierung ist also nicht starr mit der Erdachse oder mit bestimmten Oberflächenarealen verbunden. Falls sie durch Induktion des inneren polaren Feldes in einem magnetischen inhomogenen Erdinnern entstanden ist, so muß sich diese Inhomogenität in der durch die säkulare Wanderung vorgeschriebenen Weise verschieben. Das würde voraussetzen, daß Teile des Erdinnern, etwa verschiedene Schalen, mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren.

Der Vergleich der Epoche 1922 mit der Epoche 1885 als nächst best gesicherte ergibt für den im Hauptglied der Entwicklung dargestellten Anteil eine Westwärtswanderung des Innenfeldes von 1,02' pro Jahr (1) oder einen vollen Umlauf in 21000 Jahren. Das ist ungefähr derselbe Zeitraum, in dem der Frühlingspunkt auf der Ekliptik einen vollen Umlauf vollführt. Man könnte versucht sein, die innere Quermagnetisierung einem Erdkern zuzuordnen, der seine eigene magnetische Achse besitzt, die gegen die geographische Achse geneigt ist und im Erdkörper eine Präzessionsbewegung vollführt.

Die formale Analyse auf Grund älterer Daten ergab, daß die Partialfelder, die den Gliedern höherer Ordnung entsprechen, in der säkularen Variation mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren. Wie weit dies Ergebnis physikalische Bedeutung hat, steht nicht fest.

Die Änderung des Momentes p_i beläuft sich von 1885—1922 auf eine Abnahme von etwa $^1/_{1000}$ pro Jahr; natürlich muß diese augenblickliche Verminderung ein Teil eines periodischen Vorganges sein, der mit der Änderung der Pollage verknüpft sein wird.

III. Das Außenfeld.

Die Frage nach der Realität der Zerlegung des totalen Feldes an der Erdoberfläche in einen inneren und äußeren Anteil ist natürlich eine Frage nach der Meßgenauigkeit des verwandten Materials und nach der Zulässigkeit der notgedrungenen Vernachlässigung der Polkappen.

Die Zerlegung in einen inneren und äußeren Anteil ist mehrfach unabhängig voneinander für verschiedene Epochen vorgenommen worden (1, 5); zuerst von Ad. Schmidt für die Epoche 1885; sodann von L. A. Bauer unter Benutzung älterer Berechnungen von Adams und Fritsche für die Epoche 1842 und auf Grund der neuesten Vermessungsergebnisse der Carnegie Institution für die Epoche 1922. Alle drei Berechnungen benutzen Material, das die Gebiete von 60° N bis 60° S, also 86 Proz. der Erdoberfläche umfaßt. Es sei m_i das Moment des inneren und m_e das Moment des äußeren Anteils (in γ):

	$\frac{m_i}{R^3}$	$\frac{m_e}{R^3}$
1842	32809	250
1885	32378	304
1922	31089	539

Da die Genauigkeit der Werte für 1922 etwa 10—20 γ beträgt, so muß man hiernach die Existenz eines Außenfeldes wohl als gesichert hinnehmen.

Die bisher veröffentlichten Messungen der Carnegie Institution sind bei der Konstruktion der neuen erdmagnetischen Karten durch die britische Admiralität benutzt worden. Auf Grund dieser Karten ist von Fr. Dyson und H. Turner (6) eine Neuberechnung des erdmagnetischen Potentials ebenfalls für 1922 vorgenommen. Sie versuchen dabei die Realität des Außenfeldes, insbesondere den Einfluß der Vernachlässigung der Polkappen, auf folgende Weise zu prüfen. Unter der Voraussetzung, daß die Kraftkomponenten X, Y, Z partielle Abteilungen einer Potentialfunktion sind, wurden für eine kugelförmige Erde die Gaußschen Koeffizienten aus jeder der drei Komponenten gesondert abgeleitet. Für Z wurde die Rechnung zweimal durchgeführt, einmal ebenso wie bei X und Y für ein Beobachtungsmaterial von 80° N bis 80° S und sodann noch für Z allein für das Gebiet 60° S bis 60° N. Die aus X und Y abgeleiteten Koeffizienten zeigten nun zwar erhebliche Unterschiede gegenüber den aus Z abgeleiteten; dies also deutet auf ein Außenfeld; aber die Unterschiede für g_1^0 und g_3^0, die sich für die aus Z berechneten Koeffizienten ergaben, einmal für den Bereich 80° N bis 80° S und das andere Mal für 60° N bis 60° S, waren von derselben Größenordnung.

[1] Die Erdbebenwellen haben für eine Unsymmetrie in diesen Tiefen noch keinen sicheren Anhalt gegeben.

	aus X	aus Z	aus Z
	80° N—80° S	80° N—80° S	60° N—60° S
g_1^0	30950	30460	30000

Nach diesen Zahlen allein erheben sich zunächst Bedenken gegen die Existenz des Außenfeldes.

Die aus diesen Koeffizienten nun wieder rückwärts berechneten Werte von X, Y, Z zeigen jedoch gegenüber den ursprünglichen, beobachteten Werten erhebliche systematische Abweichungen, und zwar für Z negativ auf der nördlichen, positiv auf der südlichen Halbkugel und null am Äquator (1). Die Differenzen sind also durchaus in dem Sinne, wie man sie erwarten muß, wenn ein äußeres Feld existiert, das bei der Ableitung der Koeffizienten nicht berücksichtigt wurde. So wird man also das Außenfeld doch als reell ansehen müssen.

Das äußere Feld läßt sich nun ebenso wie das innere zerlegen in einen polaren p_e und einen äquatorialen q_e Anteil (1).

Außenfeld.

	p_e	q_e	φ_e	λ_e	$\frac{m_e}{R^3}$
1842	202	147	53,°9 N	92,°6 W	250
1885	186	241	37, 6	180, 9	304
1922	523	132	75, 6	121, 4	539

Das Verhältnis des polaren zum äquatorialen Anteil ist 1922 für das innere und äußere Feld nahe gleich. Der Nordpol beider Felder liegt 1922 nahezu in derselben Breite. Für die anderen beiden Epochen trifft dies nicht zu. Doch war das Material, das den beiden ersten Berechnungen zugrunde lag, wesentlich unvollständiger. Der Nordpol des äußeren Feldes liegt in allen drei Epochen westlich vom Nordpol des inneren Feldes.

Der rotationssymmetrische Anteil des Außenfeldes, entwickelt als Funktion der Breite, zeigt, daß das Außenfeld an der Erdoberfläche überall zwischen 60° N und 50° S die horizontale Komponente des Innenfeldes verstärkt und die vertikale schwächt. Bei alleiniger Wirkung des Außenfeldes würde also eine Kompaßnadel nach Norden zeigen, ebenso wie unter Einwirkung des Innenfeldes. Eine Inklinationsnadel würde dagegen auf der Nordhalbkugel nach oben, auf der Südhalbkugel nach unten zeigen, also umgekehrt wie unter Einwirkung des Innenfeldes. Die näheren Daten in γ zeigt die Tabelle für die Epoche 1922.

	X_e	Z_e
60° N	+ 1130	− 610
40	+ 580	− 40
20	+ 430	− 60
0	+ 450	+ 60
20° S	+ 420	+ 180
40	+ 330	+ 400
60	− 130	+ 370

Soll der Hauptanteil des Außenfeldes p_e durch elektrische Stromsysteme in der Atmosphäre erklärt werden, so muß die positive Stromrichtung längs der Breitenkreise von W nach O weisen und die Stromdichte am Äquator 0,006 Amp/cm betragen. Für die niederen Breiten herrscht die Verstärkung der horizontalen Komponente vor; für die Polkappen wird die Schwächung der vertikalen Komponente vorwiegen. Im ganzen wird die Totalenergie an der Erdoberfläche durch diese direkte Wirkung des Außenfeldes wenig beeinflußt werden. Im Erdinnern aber tritt durch das Außenfeld überall eine Verminderung der Magnetisierung ein, so daß eine Abnahme des Innenfeldes zu erwarten ist, wenn das Außenfeld anwächst. Der Übergang zur Epoche 1922 zeigt gleichzeitig eine Zunahme des Außenfeldes und eine allerdings 6 mal größere Abnahme des Innenfeldes. Falls die Änderung des Außenfeldes nur einigermaßen reell ist, würde dies auf eine Permeabilität des Erdinnern deuten, die mehrfach höher als 1 ist.

Das Außenfeld und die Säkularvariation.

Einen anderen als den oben erwähnten Weg zur Erklärung der säkularen Variation zeigte die Theorie von A. Schuster und V. Carlheim-Gyllensköld, die Ad. Schmidt jüngst von neuem diskutiert hat (5). Wenn dem Außenmedium eine elektrische Leitfähigkeit und Relativgeschwindigkeit gegenüber der rotierenden Erde zukommt, so muß das Innenfeld elektrische Ströme im Außenraum induzieren. Diese Ströme sind gegenüber der Erde relativ in Ruhe. Bei Entwicklung nach Kugelfunktionen entspricht jedem Glied der Innenmagnetisierung ein entsprechendes Glied der induzierten Strömung im Außenraum. Das Amplitudenverhältnis ϱ und die Phasendifferenz α des induzierenden und induzierten Gliedes sind durch die Leitfähigkeit $\varkappa$ und die Relativgeschwindigkeit w bedingt.

Prinzipiell lassen sich nun Luftbewegungen angeben, durch die die Form des Außenfeldes als Induktionswirkung des Innenfeldes darstellbar wird, doch sind die Luftbewegungen für den Hauptanteil p_e nicht wahrscheinlich. Am einfachsten und wahrscheinlichsten ist das System der Luftbewegung, das für die Erklärung des äußeren Querfeldes q_e als Induktionswirkung

des inneren Querfeldes q_i nötig ist. Die Vermessung ergab als Phasendifferenz zwischen q_i und q_e für 1885 einen unwahrscheinlich großen, für 1922 dagegen den durchaus möglichen Wert $\alpha = 52^0$. q_e ist gegen q_i nach Westen verschoben. Das Außenmedium, die Atmosphäre, muß also von W nach O strömen, d. h. der Rotation voraneilen. Das Amplitudenverhältnis ergab sich für 1922 zu 0,02. Nimmt man eine Relativgeschwindigkeit von 50 m an, so ergibt sich als Leitfähigkeit für die obere Atmosphäre 10^{-15} EME. Die Leitfähigkeit am Boden ist nach der Beobachtung 10^{-25}. Solche Leitfähigkeiten und Westwinde sind nicht gerade wahrscheinlich, doch auch nicht unmöglich. Die Hauptschwierigkeit liegt jedoch an anderer Stelle. Das äußere Querfeld induziert eine sekundäre der ursprünglichen entgegengesetzt gerichtete und gegen sie verschobene Magnetisierung im Erdinnern, die sich zu der primären q_i addiert und somit eine Achsenverlagerung von q_i zur Folge hat. Die neue Achse von q_i induziert wieder im Außenraum und so fort. Eine stetige Drehung von q_i ist die Folge. (Für die höheren Glieder der Entwicklung ergeben sich natürlich andere Drehgeschwindigkeiten.) Da die Beobachtungen der drei Epochen zeigen, daß q_e gegenüber q_i stets nach Westen verschoben war, so muß q_i durch die sekundäre entgegengesetzte Magnetisierung im Erdkörper stets nach Osten gedrängt worden sein. Die Beobachtung zeigt aber ein Westwärtswandern von q_i. Für die drei Epochen 1842, 1885 und 1922 ist λ_q für das Innenfeld $64^0 39'$ W; $68^0 30'$ W; $69^0 8'$ W. Insofern hat die Neuberechnung auf Grund genauerer Daten keine Stütze der obigen Theorie ergeben. Westliche Lage des Nordpols des Außenfeldes gegenüber dem Innenfeld und gleichzeitig Westwärtswandern des Innenfeldes widerspricht der Theorie. Es fällt damit auch eine Hauptstütze der Annahme, daß q_e durch Induktionswirkung von q_i in einem relativ gegen q_i bewegten leitenden Medium entsteht. Falls man aber an dieser Annahme festhält, dann muß das nach der Beobachtung westlich von q_i liegende q_e eine Ostwärtswanderung von q_i erzeugen, und die tatsächlich beobachtete Westwärtswanderung von q_i muß diese Ostwärtswanderung überdecken. Der Grund der tatsächlich beobachteten stärkeren Westwärtswanderung bleibt dann ungeklärt.

Für die polare Komponente des äußeren Feldes ist gleichfalls noch keine Erklärung gefunden. Falls man diese, was nahe liegt, durch ein Stromsystem im Außenraum darstellt, das den Breiten entlang fließt, muß die Stromrichtung ostwärts verlaufen[1].

1) Wir werden später sehen, daß ein äußeres Stromsystem vorhanden ist. Es verläuft jedoch westwärts.

IV. Die täglichen Variationen.

Die Schustersche Theorie der täglichen Variationen ist von S. Chapman in einer Reihe von neueren Arbeiten ausgebaut worden (7).

Bei den sonnentäglichen Variationen ruht das Variationsfeld relativ zur Sonne, und die Erde dreht sich in ihm. Der Betrag der Variationen variiert von Ort zu Ort stark mit der Breite, wenig mit der Länge. Zur Sommer- und Tageszeit sind sie stark, im Winter und nachts gering. Die Sonnenhöhe ist das wesentlichste Argument. Doch auch die Aktivität der Sonne zeigt einen starken Einfluß. Die Amplitude der täglichen Variation variiert um 100 Proz. vom Fleckenmaximum zum Minimum; dies aber nur an der Tagseite der Erde. Die Nachtseite — und das ist sehr bedeutsam — zeigt diesen Einfluß nicht.

Die mathematische Analyse ergibt, daß das primäre System der Variation im Außenraum Induktionen im Erdinnern erzeugt, die etwa $^2/_5$ zur Gesamtvariation an der Erdoberfläche beitragen. Die horizontalen Komponenten beider Felder verstärken sich, die vertikalen schwächen sich.

Der äußere Anteil.

Bei den mondtäglichen Variationen ruht das Variationsfeld relativ zum Mond während der Erdrotation. Wie bei den Gezeiten von 12 (mond)-stündiger Dauer schiebt sich die Welle im Laufe des synodischen Monats durch den Sonnentag und zeigt dabei in ihrer magnetischen Intensität die Abhängigkeit von der Sonnenhöhe, die für die sonnentägliche Variation schon erwähnt wurde, und die durch die ionisierende Kraft der Sonne bedingt ist. Das Maximum der 12 (mond)-stündigen lunaren Variation, das auf die Tageszeit fällt, ist weit stärker als das nächtliche.

Für die mondtägliche Variation, deren Ursache die Gezeitenbewegung der Atmosphäre ist, läßt sich durch geeignete Anordnung der Berechnung die halb-(mond)-tägige Welle aus den Überlagerungen der 24, der 8 und 6 stündigen usw. rein herauslösen. Es sind dann nur zwei Unbekannte vorhanden, die halbtägige Luftbewegung und die Variation der Leitfähigkeit, die sich dann als Funktion der Zenitdistanz der Sonne ergibt. Nachdem diese Funktion zu $(1 + {}^2/_3 \cos \omega)^2$ bestimmt ist, läßt sich die sonnentägliche Variation untersuchen. Diese besitzt neben der halbtägigen Variation noch eine ganztägige, deren Einfluß etwa $^1/_3$ der halbtägigen beträgt.

Die Analyse zeigt, daß der Charakter der halbmondtäglichen magnetischen Variation Induktionsströmen entspricht, wie sie durch die

horizontale Luftströmung der atmosphärischen halbmondtäglichen Gezeitenwelle gegen die Vertikalkomponente des permanenten erdmagnetischen Feldes entstehen müssen, und die offenbar bis in große Höhen hinaufreichen. Für die halbsonnentägliche magnetische Variation ist dagegen die halbtägige Barometerschwankung verantwortlich, die sich als eine Grundschwingung der Atmosphäre wohl in alle Höhen erstreckt. Beide zeigen die gleichen Beziehungen zur geographischen Länge und Breite. Die ganzsonnentägige magnetische Variation wird sich vielleicht weniger durch die ganztägige Barometerschwankung erklären lassen; diese zeigt eine weitgehende Unbeständigkeit von Ort zu Ort in bezug auf Länge und Breite, Jahreszeit, Meereshöhe und Wetter. Eher hat man es mit einer Wärmewirkung des sehr regelmäßigen halbtägigen Stromsystems zu tun, das wegen der stärkeren Ionisation an der Sonnenseite dort die größte Stromstärke erreicht. Das Verhältnis der halbtägigen solaren und lunaren magnetischen Variation ist rund 10; das entsprechende Verhältnis für die Druckschwankungen p ist am Boden 16; in großen Höhen wahrscheinlich kleiner, weil erfahrungsgemäß dp/p für die sonnentägliche Variation mit der Höhe abnimmt; dies ist ein Temperatureffekt, der bei der lunaren Variation nicht zu erwarten ist.

Die erforderlichen Leitfähigkeiten λ sind für die sonnentäglichen und mondtäglichen Variationen von der gleichen Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} EME, wenn eine 300 km dicke Schicht zugrunde gelegt wird. Dieser Wert von λ ergibt sich aus dem Vergleich des Geschwindigkeitspotentials der halbtägigen lunaren atmosphärischen Druckschwankung mit der beobachteten entsprechenden magnetischen Variation. Man hat versucht die Fortpflanzung drahtloser Wellen längs der Erdoberfläche durch eine Schicht hoher Leitfähigkeit in großer Höhe zu erklären. Die unterste Schicht der Atmosphäre bis zu etwa 100 km Höhe besitzt nach dieser Annahme sehr geringe Leitfähigkeit; die mittlere bei Tage hohe und bei Nacht geringe und die höchste stets hohe Leitfähigkeit. Die Schicht der täglichen erdmagnetischen Variationen würde hiernach die mittlere sein. Diese Erklärung stößt jedoch auf physikalische Bedenken. Die hohe Leitfähigkeit müßte zu einer starken Dämpfung der drahtlosen Wellen führen. Man muß für die Erklärung großer Reichweiten wohl eher eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Höhe annehmen.

Ist nun die für die Erklärung der erdmagnetischen Variationen geforderte hohe Leitfähigkeit, 10^{11} mal höher als am Boden, möglich? Die Leitfähigkeit $\lambda = nev$ hängt ab von der Zahl und der Beweglichkeit der Ionen. Letztere variiert reziprok mit dem Druck. Der Druck in Höhen von 100, 200 usw. km hängt ab von der Zusammensetzung der Luft am Boden. Dem früher angenommenen Vorwiegen von Wasserstoff in großen Höhen scheinen die Polarlichtspektren zu widersprechen. Diese zeigen vorwiegend Stickstoff, vielleicht Sauerstoff, jedoch keinen Wasserstoff. Nimmt man an, daß auch in großen Höhen im wesentlichen nur Stickstoff und Sauerstoff vorhanden ist, so ist in 200 km Höhe der Druck 10^{11} mal niedriger als unten. Die Beweglichkeit könnte dort also sehr wohl den geforderten Wert erreichen.

Für die täglichen Variationen kommt als Ionisator in der oberen Atmosphäre nur eine Strahlenart in Betracht, die von der Sonne ausgeht und mit ihrer Zenitdistanz variiert und wie das Licht im erdmagnetischen Feld keinerlei Ablenkung erfährt; auch muß die Intensität dieser Strahlung in der elfjährigen Sonnenfleckenperiode mindestens um 100 Proz. schwanken (proportional dem Quadrat der Leitfähigkeit). Für die Ionisierung des Sauerstoffs kommt sicherlich nur ein sehr kleiner Teil, nur 10^{-5}, des Sonnenspektrums in Frage, nur Wellenlängen kürzer als 1350 Å. Am Boden liegt das Ende des Sonnenspektrums bei 2900 Å. Nach Beobachtungen der Solarkonstanten schwankt die Sonnenstrahlung bis zu 10 Proz. Die Schwankung folgt — jedoch recht unregelmäßig — der 11 jährigen Fleckenperiode. Einer Schwankung von 100 Proz. im Gebiet unter 1350 Å würde, einen schwarzen Körper von 6000^0 vorausgesetzt, eine Temperaturänderung von 230^0 und eine Verlegung des Strahlungsmaximums um 180 Å zur Folge haben. Die Totalintensität aller Wellenlängen würde dann um 13 Proz. schwanken, die sichtbaren weniger. Es liegt hier die Anschauung zugrunde, daß die Temperatur der Sonne, und somit der Anteil des kurzwelligen Lichtes an der Gesamtstrahlung zur Zeit des Fleckenmaximums größer ist. Dafür spricht auch die Änderung der Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe im Verlauf der Fleckenperiode (7).

Der innere Anteil.

Das primäre äußere Feld der täglichen Variation induziert ein sekundäres Stromsystem im leitenden Erdinneren. Die Phasendifferenz α und das Amplitudenverhältnis ϱ, die sich für den inneren und äußeren Anteil aus der Beobachtung ergeben, sind nicht vereinbar mit der Annahme einer gleichförmig leitenden Erdkugel. Für das beobachtete ϱ müßte α nur $^2/_3$ des beobachteten betragen. Man muß daher auf

eine ungleichförmig leitende Erde schließen; in einer ersten, die Rechnung ermöglichenden Annäherung mag dies ein nichtleitender Mantel, darunter ein leitender Kern sein. Eine Manteldicke von 250 km genügt den Beobachtungen. Die Leitfähigkeit des darunter liegenden Erdkerns ergibt sich zu 4×10^{-13}. Aus direkten Messungen ist die Leitfähigkeit der oberen, die Erdkruste bildenden Gesteine im Mittel 100 bis 1000 mal kleiner (10^{-15} bis 10^{-16}), die der Ozeane 100 mal größer, etwa 4×10^{-11} (Eisen 10^{-7} bei 0^0 C).

Mit der Beobachtung verträglich sind auch andere Änderungen der Leitfähigkeit mit der Tiefe. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit des Silikatmantels der Erde bei einer Temperatur von 1000^0 wohl 100 bis 1000 mal größer ist; und diese Temperatur kann sehr wohl in den Tiefen von 250 km vorhanden sein, wahrscheinlich schon in geringeren Tiefen.

Für die feuchten allerobersten Erdschichten ist $\lambda = 10^{-13}$. Wegen ihrer geringen Tiefe sind sie jedoch zu vernachlässigen. Die Ozeane dagegen üben einen durchaus merklichen Einfluß aus. Bei einer Durchschnittstiefe von 5 km (Pacific) muß sich nach der Rechnung die Amplitude des inneren Anteils um $^1/_3$ erhöhen. Die Beobachtung ergibt für das Amplitudenverhältnis ϱ des Hauptgliedes der Entwicklung nach Kugelfunktionen an Kontinentalstationen 1,8, an Inselstationen 2,3.

Die Induktionswirkungen des Außenfeldes auf das Erdinnere, die bei Störungen zutage treten, sind mit der obigen Auffassung durchaus vereinbar (7).

V. Das Störungsfeld.

Allgemeines über Störungen.

Außer den periodischen Variationen zeigt das erdmagnetische Feld noch Schwankungen von oftmals großer Intensität, die in der Plötzlichkeit und scheinbaren Willkür ihres Auftretens und in ihrem zeitlichen Ablauf zunächst den Eindruck großer Unregelmäßigkeiten machen. Diese Störungen sind auch in ihrer geographischen Anordnung weit weniger übersichtlich als die periodischen Variationen. In hohen Breiten zeigen schon nahe benachbarte Stationen zuweilen spiegelbildlichen Verlauf. Die Beziehung zur Zenitdistanz der Sonne ist sehr unähnlich zu derjenigen, die die täglichen Variationen beherrscht. Die Störung ist an der Abend- und Nachtseite der Erde und in hohen Breiten am stärksten entwickelt.

Der Beginn der Störungen ist oftmals ein äußerst plötzlicher, innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa 1 Min.) für die ganze Erde gleichzeitiger. Für eine bestimmte sehr regelmäßige Störungsform, Pulsationen, ist diese Gleichzeitigkeit bis auf wenige Sekunden (3 Sek.) sichergestellt (8). Das gleichzeitige Auftreten der magnetischen Störung, der Polarlichter und starker Fleckenentwicklung in der Nähe des Zentralmeridians der Sonne deutet auf einen Zusammenhang dieser Erscheinungen. Es scheint, daß bei Fleckenausbrüchen auf der Sonne von dort elektrische Ladungen ausgeschleudert werden, die bei günstiger Lage der Flecken die Erdatmosphäre erreichen und dort bei ihrem Eindringen ionisieren und die Polarlichter erzeugen. Die eindringenden Ladungen werden im Magnetfeld der Erde in besondere Zonen eingesogen; wie es die Versuche von Birkeland und die Rechnungen von Störmer gezeigt haben. Außer den beiden tief in die Atmosphäre herabreichenden Polarlichtzonen bildet sich ein weit außerhalb der Atmosphäre liegender Ring in der Äquatorebene der Erde aus, dessen Radius mehrere Erdhalbmesser beträgt.

Zur Erklärung der magnetischen Störungen sind nun zwei Theorien aufgestellt. Die eine von Birkeland begründete sieht in ihnen die Stromwirkung der von außen eindringenden Ladungen; die andere, die in ihrem Anfang auf A. Schuster zurückgeht, und von Chapman (9) und durch die Beobachtungen des Samoa-Observatoriums (11) ausgebaut wurde, nimmt an, daß die Störungen die magnetische Wirkung von Induktionsströmen sind, die durch die Bewegung ionisierter Luft gegen das Kraftliniensystem des erdmagnetischen Feldes entstehen. Der Birkelandschen Theorie stehen quantitative Bedenken entgegen, die zuerst von A. Schuster (10) geäußert sind. Die magnetischen Wirkungen der bewegten Ladungen setzen bei großen Störungen Ladungsdichten voraus, die tatsächlich nicht bestehen können, da die innere elektrostatische Abstoßung sie auseinandertreiben würde.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Theorien ist möglich durch die Messung des gleichzeitigen elektrostatischen Feldes auf der Erdoberfläche. Bei den Schusterschen Induktionsströmen treten keine wesentlichen Raumladungen auf, die eindringenden Ladungen ionisieren nur. Ihre Eigenladung ist verschwindend gegen die Ladung der gebildeten Ionen. Diese aber bewegen sich ihrem Vorzeichen entsprechend in gleicher Anzahl nach entgegengesetzten Seiten. Die Birkelandschen Korpuskularstrahlen dagegen stellen bewegte Raumladungen dar. Ihre magnetische Wirkung ist $\mathfrak{H} = \frac{e v \sin \varphi}{r^2}$, ihre elektrostatische

$\mathfrak{E} = \frac{e c^2 \sin \varphi}{r^2} = \mathfrak{H} \frac{c^2}{v}$. Der untere Grenzwert der elektrostatischen Feldstörung (für $v = c$) ergibt sich dann für ein $H = 1000\ \gamma$, wie es in großen Störungen beobachtet wird zu 300 Volt/m. Hierzu käme noch eine etwa gleich große Induktion im Erdboden. Die luftelektrische Beobachtung z. B. in Samoa ergab, daß während großer erdmagnetischer Störungen der Potentialgradient keine solche ungewöhnlichen Schwankungen zeigte; die Schwankungen, die der normalen Wetterlage entsprachen, betrugen wie gewöhnlich bis etwa 30 Volt/m. Ähnliche Beobachtungen liegen auch von anderen Orten vor, so daß man das magnetische Störungsfeld wohl kaum bewegten Raumladungen zuordnen kann.

Man wird in den Störungen somit wohl die magnetische Wirkung von Induktionsströmen erkennen müssen. Die Herleitung der Luftbewegung und der Leitfähigkeit sind dann die Hauptaufgaben. Bei der Behandlung der solaren und lunaren Variation war durch die naheliegende Beziehung zum täglichen Gang des Luftdruckes und zur Gezeitenbewegung von vornherein ein Anhalt zur Ableitung des Geschwindigkeitspotentials der Luftbewegung gegeben, und die Leitfähigkeit ergab sich als Funktion der Zenitdistanz der Sonne. Bei der Behandlung der Störungen sind solche Anhalte für die Form der Luftbewegung und die Verteilung der Leitfähigkeit nicht gegeben. Sie sind erst aus dem Bau des Störungsfeldes und seinem zeitlichen Ablauf abzuleiten. Jedenfalls ist die Form der Luftbewegung nicht dieselbe, die den solaren und lunaren Variationen zugrunde liegt, sondern wesentlich abweichend. Die Störung ist nicht etwa nur eine Vertiefung der Stromwirbel der täglichen Variation.

In hohen Breiten ist die örtliche Anordnung und der zeitliche Verlauf einer großen Störung wesentlich komplizierter als in niederen Breiten. Sieht man von den heftigen einem Elementarvorgang überlagerten Schwankungen in hohen Breiten ab, denen lokale Stromwirbel entsprechen, so bleibt als mittlerer Verlauf einer großen Störung eine gedämpfte Schwingung. In mittleren und niederen Breiten erfolgte zunächst ein Anstieg der Horizontalintensität — das ist der dort bei weitem am stärksten gestörte Teil der Intensität — von etwa einstündiger Dauer, dann ein schnelles Absinken zu wesentlich geringeren Werten als dem Normalzustand entsprechen, von diesen ein langsames über mehrere Tage andauerndes Erholen. Die Amplitude erreicht in sehr starken Störungen 1000 γ. Die langsame Rückbildung zum Normalwert wird Nachstörung genannt. Das Azimut des Nachstörungsvektors fällt mit dem magnetischen Meridian zusammen. Sein Betrag nimmt merklich schneller ab als der Sinus der Poldistanz (Magnetpol). Ein sehr bezeichnendes Verhalten zeigt der erste kurze — meist wenige Minuten umfassende — Ausschlag bei Beginn der sehr starken Störung: in der Horizontalintensität ein Abfall der Intensität an der Tagseite, ein Ansteigen an der Nachtseite (11).

Die Luftbewegung, die geeignet ist das Gesamtbild der Störung in mittleren und niederen Breiten zu erklären, kann sowohl in einer horizontalen Bewegung gegen die Vertikalkomponente des Kraftlinienfeldes als auch in einer vertikalen Luftbewegung gegen die horizontale Komponente gefunden werden. Die Umkehr der Bewegung, die für die mittleren und niederen Breiten nahe gleichzeitig erfolgt, läßt sich am ungezwungensten durch eine vertikale Luftbewegung erklären, die für die genannten Zonen gleichzeitig erst abwärts (Anwachsen von H), dann aufwärts (Abnahme von H) erfolgt.

Die Form des Störungsfeldes in hohen Breiten deutet dagegen eher auf horizontale Luftbewegung, die leitende Luftmassen gegen die Vertikalkomponente des permanenten erdmagnetischen Kraftlinienfeldes führt. Wenn es auch nur schwer gelingt eine hinreichende Ursache für diese in hohen Breiten horizontale, in mittleren und niederen Breiten vertikale Luftbewegung anzugeben, so kann doch kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß diese Bewegungen erst durch die Störung selbst entstehen und nicht etwa schon vorher vorhanden waren. Man könnte die Abwärtsbewegung als Wirkung des Eindringens der Ladung ansehen, die die Atmosphäre ionisiert und gleichzeitig mit abwärts reißt, ein elektrischer Wind; die Aufwärtsbewegung dagegen als Ausdehnung der Atmosphäre infolge elektrostatischer Aufladung, wie bei einer geladenen Seifenblase. Es bestehen aber gewichtige quantitative Bedenken gegen diese beiden Auffassungen.

In hohen Breiten ist das Eindringen von Ladungen, wie die Polarlichtentfaltung hier andeutet, zeitlich und lokal recht verschieden, stellenweise sehr häufig und sehr intensiv, in niederen Breiten zeitlich und räumlich gleichförmiger. Dem entspricht das Verhalten der Störungen, die in hohen Breiten als lokale Wirbel, in niederen als ein homogenes, die Erde als Ganzes umfassendes Stromsystem auftreten. Eine Schätzung der Leitfähigkeit aus der Intensität der Störung setzt wiederum Kenntnis der Geschwindigkeiten und der Dicke der stromführenden Schicht voraus. Für beide liegen keine Anhaltspunkte vor. Aus der Abklingung der Störung einen Schluß auf die Leitfähigkeit

zu ziehen, wie es geschehen ist, ist gleichfalls nicht zulässig, wenn nicht der ionenvernichtende Prozeß der Rekombination berücksichtigt wird. Dieser Prozeß scheint das Wesentliche beim Abklingungsvorgang am ersten und zweiten Tag nach Ausbruch der Störung zu sein (11). Die Abklingung läßt sich somit in großer Annäherung darstellen durch die Gleichung $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$. Der Koeffizient α der Wiedervereinigung ergibt sich zu 10^{-7} bis 10^{-8} ein Wert, der 10 bis 100 mal kleiner ist als in Luft bei Normaldruck und Zimmertemperatur. α zeigt bei derselben Störung eine Abhängigkeit von der Breite. Bestimmungen von α im Laboratorium unter ähnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen, wie sie in der oberen Atmosphäre herrschen, wären sehr wichtig, da dann aus der Abklingungskurve auf die Temperatur und Druckverhältnisse und damit auf die Höhe der stromführenden Schicht in verschiedenen Breiten geschlossen werden könnte. Solche Arbeiten sind geplant.

Nachstörungsfeld und Polarlichter.

Der Charakter des Nachstörungsfeldes ändert sich mit dem zeitlichen Abstand vom Störungsbeginn; in nahem Abstand ändert sich die Intensität stärker als der Sinus der Poldistanz, und der zeitliche Abfall erfolgt vorwiegend nach dem Gesetz der Rekombination; in größerem zeitlichen Abstande ist die Änderung proportional dem Sinus der Poldistanz und der Abfall erfolgt im wesentlichen nach einer Exponentialfunktion. Der gesamte Vorgang wird sich also darstellen lassen durch

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \beta n.$$

Der Nachstörungsvektor in größerem zeitlichen Abstand vom Störungsbeginn verschwindet nie ganz, er wird stets durch den Ausbruch neuer Störungen wieder erhöht. Sein augenblicklicher Betrag ist durch eine Erinnerungsfunktion bedingt, die über die Nachwirkung aller vorangegangenen Zustände summiert. Es scheint außerdem auch ein konstanter Anteil zugrunde zu liegen, der auch im ungestörten Feld vorhanden ist und dem sich die Störungseinflüsse superponieren. Bei den täglichen Variationen sind ähnlich ein konstanter und ein in der 11 jährigen Sonnenfleckenperiode variabler Anteil zu unterscheiden. Letzterer ist proportional der Sonnenfleckenrelativzahl. Falls man annimmt, was zunächst nicht unbedenklich scheint, daß das Verhältnis zwischen dem konstanten und dem Störungsanteil des Nachstörungsfeldes dasselbe ist, wie das bekannte Verhältnis beider Anteile beim Feld der täglichen Variation, so läßt sich der konstante Teil des Nachstörungsfeldes berechnen. Er ergibt sich zu etwa 100 bis 200 γ (5). Die Größe, Richtung und die räumliche Anordnung dieses Nachstörungsfeldes ist nun dieselbe wie die des Ringstromes in der Äquatorebene der Erde, der sich nach der Birkeland-Störmerschen Theorie herausbilden muß, wenn elektrische Ladungen, von der Sonne kommend, in das Magnetfeld der Erde eindringen. Auf Grund sehr eingehender Bearbeitung der Potsdamer Beobachtungen hat Ad. Schmidt zuerst auf diesen wichtigen Zusammenhang hingewiesen. Die Bewegung der Ladungen in diesem Ring ist einem galvanischen Strom äquivalent, dessen positive Stromrichtung westwärts geht. Sein Magnetfeld auf der Erdoberfläche gemessen, würde also eine Erniedrigung der horizontalen Komponente erzeugen, wie sie bei der Nachstörung beobachtet wird. Bei jeder Störung wird die Strömung in diesem Ring verstärkt. Wenn die Zufuhr von Ladungen von der Sonne her beendet ist, zerstreut sich die Ladung langsam durch elektrostatische Abstoßung nach einem Exponentialgesetz. Der Ringstrom liegt weit außerhalb der Atmosphäre in einem Abstand von der mehrfachen Größe des Erdradius. Darum treten bei ihm keine Leuchterscheinungen auf. Der Hauptanteil des Störungsfeldes liegt dagegen in der Atmosphäre, etwa in der Höhe der Polarlichter, und ist durch die Ionisation und Bewegung der Luft bedingt und verschwindet durch Rekombination.

Die Existenz dieses Ringstromes wird nun durch eine Besonderheit der Polarlichter überaus wahrscheinlich.

Die Polarlichtbeobachungen ergeben nämlich für die Zone größter Häufigkeit einen Abstand vom magnetischen Pol von ungefähr 23°. Doch werden noch häufig während magnetischer Störungen Polarlichter bis zu 40° Abstand, ja sogar bei besonders starken Störungen noch weiter entfernt, beobachtet. Während der größten Störung der letzten 15 Jahre, am 14. und 15. Mai 1921, wurde in 73° Poldistanz (in Samoa) ein sehr deutliches Polarlicht beobachtet. Die Störungen ziehen also die Polarlichter in niedere Breiten herab. Nach der Störmerschen Theorie (13) der Bewegung elektrischer Ladungen im Magnetfeld der Erde ist

$$\sin\alpha = \sqrt{2\frac{\Delta}{c}}; \quad \text{wo } c = \sqrt{\frac{M}{H\varrho}}.$$

α bedeutet die Poldistanz des Polarlichtes, M das magnetische Moment der Erde. $\Delta = R + h$, wo R der Erdradius und h die Höhe des Polarlichtes ist, $H\varrho = \frac{m}{e} v$.

Für die Bahn der eindringenden Ladungen und damit für die Poldistanz der Polarlichter ist also $H\varrho$ und M maßgebend. Die Werte von $H\varrho$ für bekannte Strahlen führen nun zu Werten der Poldistanz, die viel zu klein sind; für β-Strahlen bis zu 6^0, für α-Strahlen bis zu 18^0. Geschwindigkeiten, die nur wenige Meter von Lichtgeschwindigkeit entfernt sind, wären nötig, um den Beobachtungen zu genügen. Die Höhe der unteren Grenze der Polarlichter liegt nach den Messungen von Störmer und Vegard (14) in der Zone größter Häufigkeit nicht tiefer als zwischen 90 und 100 km. Bei größter Poldistanz reichen die Polarlichter noch weniger tief herab. Das durchlaufene Luftäquivalent hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Luft ab. Falls man eine Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre annimmt, genügen die Geschwindigkeiten der bekannten Strahlen, um die Absorptionshöhe der Polarlichter (untere Grenze) zu erklären. Setzt man jedoch die Geschwindigkeit so hoch an, wie sie die beobachtete Poldistanz der Polarlichter fordert, so wird die Reichweite viel zu groß. Die Polarlichter müßten dann viel tiefer herabreichen, als beobachtet wird.

Geht man jedoch von den im Laboratorium beobachteten Reichweiten der bekannten Strahlen aus, mit denen die beobachteten Absorptionshöhen der Polarlichter verträglich sind, und hat somit sowohl über $\frac{m}{e}$ wie v verfügt, so bleibt zur Erklärung der beobachteten Poldistanz der Polarlichter nur übrig, über das ablenkende magnetische Feld neue Annahmen zu machen. Die Beobachtung zeigt, daß die Poldistanz der Polarlichter um so größer wird, je stärker die gleichzeitige magnetische Störung ist. Die Rechnung zeigt nun, daß das magnetische Feld des weit außerhalb liegenden Ringstromes in der Äquatorebene einen wesentlichen Einfluß auf die Bahnkurve der in die Atmosphäre eindringenden Polarlichtstrahlen gewinnen kann (13). Für die Polarlichtstrahlen und für die Strahlen, die den Ring in der Äquatorebene bilden, sei ein Wert für $H\varrho$ zwischen 100 und 10000 angenommen (Kathodenstrahlen — β-Strahlen), was mit den Absorptionshöhen verträglich ist. Das Magnetfeld des Ringstromes auf der Erde gemessen, muß dann etwa 300 γ betragen, damit die Poldistanz der Polarlichter bis zu 35^0 anwächst. Je stärker die Störung, um so stärker wird sich der Ringstrom ausbilden und um so mehr muß sich die Poldistanz der Polarlichter erhöhen. Diese Eigenschaft, die Größenordnung der Intensität, und auch die von der Theorie geforderte Richtung besitzt in der Tat das beobachtete Nachstörungsfeld (5) (12). Das Außenfeld, das sich aus der Vermessung der Erde ergeben hat, hat zwar auch dieselbe Größenordnung, jedoch, wie schon erwähnt, entgegengesetzte Richtung.

Sonnentätigkeiten und magnetische Störungen.

Bei den bisherigen Erörterungen ist angenommen, daß Ladungen, von der Sonne kommend, in die Erdatmosphäre eindringen. Für den solaren Ursprung der Ladungen spricht die Gleichzeitigkeit der Störungen und der starken Entwicklung von Sonnenflecken; sodann die Wiederholung der Störungen nach Ablauf einer Sonnenrotation. Hierbei ist besonders beachtenswert, daß zwei verschiedenen Rotationsdauern der Sonne, die zu verschiedenen Niveaus zu gehören scheinen, sich in den Störungshäufigkeiten wiederfinden, eine 30tägige (15) und vor allem eine 27tägige (16). Die letztere zeigt sich sowohl in der Wiederholung der Störungen überraschend deutlich, wie auch in der Wiederholung magnetisch besonders ruhiger Zeiten; so daß man auf Grund der erdmagnetischen Aktivität ganz bestimmte Areale der Sonne als aktiv und ruhig unterscheiden kann. Diese Differenzierung der Sonnenoberfläche, und zwar eines synodisch in 27 Tagen rotierenden, also hochgelegenen Niveaus erhält sich dort trotz der dort herrschenden leichten Beweglichkeit eine Reihe von Rotationen hindurch. Aber noch erstaunlicher ist, daß Störungszentren in tiefer liegenden etwa in 30 Tagen rotierenden Sonnenschichten zu bestehen scheinen, die sich mehrere Jahre hindurch in ihrer Lage unverändert erhalten und immer wieder Anlaß zu Ausbrüchen magnetischer Störungen auf der Erde geben. Von diesen tiefliegenden Störungszentren auf der Sonne scheinen von Zeit zu Zeit — vielleicht vulkanartig — Eruptionen auszugehen, die die aktiven, Korpuskularstrahlen aussendenden Massen in ein höheres Sonnenniveau heben, wo sie mehrere 27tägige Rotationen hindurch wirksam bleiben, und jedesmal wieder beim Passieren der günstigen Lage, gegenüber der Erde, Anlaß zu erdmagnetischen Störungen geben. Die kontinuierlichen photographischen Aufzeichnungen der Bewegungen der Magnetnadeln in den Observatorien schreiben uns somit sowohl eine Geschichte wie eine temporäre Geographie der Sonne auf.

VI. Der potentiallose Anteil.

Der potentiallose Anteil des erdmagnetischen Feldes verlangt elektrische Ströme von der Größe 10^{-11} bis 10^{-12} Amp./cm², die die Erdoberfläche senkrecht durchsetzten, deren positive Stromrichtung in polnahen Zonen aufwärts, in niederen Breiten abwärts gerichtet ist (17). Die uns be-

kannten luftelektrischen Ströme sind überall abwärts gerichtet. Die mittlere Stromstärke beträgt 10^{-16} Amp./cm². Es sind dies der Leitungsstrom und der Konvektionsstrom durch Regen und vertikale Luftbewegung. Den wesentlichen Anteil liefert der Leitungsstrom. Er ist in den verschiedenen Gegenden der Erde nur wenig verschieden. Bei Gewitterstörungen erreicht der Vertikalstrom für kurze Zeit und lokal beschränkte Gebiete hohe Werte bis etwa 10^{-13} Amp./cm². Der luftelektrische Vertikalstrom ist also in keiner Weise ausreichend zur Erklärung des endlichen Wertes des Linienintegrals der erdmagnetischen Kraft längs der Breitenkreise oder längs geschlossenen Bahnen. Bei der Weltvermessung der Carnegie-Institution sind zur Prüfung dieser Frage bei einigen Vermessungsfahrten geeignete geschlossene Bahnen befahren worden. Die nachfolgende Tabelle gibt die Stromstärken für einige große Areale. Für die Berechnung sind solche Fahrten, Landesvermessungen oder die Weltvermessungen benutzt. Es kann danach kein Zweifel bestehen, daß solche Ströme tatsächlich bestehen. Ihre physikalische Natur ist noch ungewiß.

Bahn	umschlossene Fläche	Vertikalstrom in Amp./cm²
New York—Spitzbergen —New York	$4{,}4 \times 10^6$ km²	-5×10^{-42}
New York—England —New York	13,1	— 4
Indien bis zum Aquator	11,2	0
Pazifik in niederen Breiten	13,5	+ 0,9
Erdumseglung zwischen 40° S u. 60° S	50,2	+ 1,7
Landesvermessung Frankreich	0,4	+ 0,4
Landesvermessung U.S.A.	75°—115° W u. 30°—50° N	— 3,3
Weltvermessung	90°—50° N	+ 2,1
"	50°—30° N	+ 1,9
"	30 —10° N	— 3,0
"	10° N—10° S	— 1,2
"	10°—30° S	+ 1,8
"	30°—50° S	— 1,6
"	50°—90° S	+ 1,8

Stromrichtung aufwärts ist positiv gezählt.

Sodann wurden auch Linienintegrale über Flächen umschlossen von zwei Parallelkreisen und zwei Meridianen in je 10° Abstand berechnet. Als vorläufiges Ergebnis zeigen sie, daß der Vertikalstrom im Mittel über den Ozeanen und Tiefdruckgebieten vorzugsweise aufwärts, über den Kontinenten und Hochdruckgebieten abwärts fließt (17).

Die Berechnung des Potentials des täglichen Variationsfeldes erlaubt in gleicher Weise, wie beim permanenten Feld die Trennung des inneren, äußeren nnd potentiallosen Anteils. Es ergibt sich auch für die tägliche Variation ein potentialloser Anteil. Diesem entsprechen in mittleren nördlichen Breiten abwärts gerichtete Vertikalströme (positive Stromrichtung), Die Intensität dieser Ströme schwankt im Laufe des Tages um 3×10^{-13} Amp./cm², und zwar ist die Stromdichte des abwärts gerichteten Stromes zur Nachtzeit größer, um Mittag geringer. Diese Schwankung stimmt dem Sinne nach überein mit der Schwankung des ebenfalls abwärts gerichteten luftelektrischen vertikalen Leitungsstromes, der gleichfalls um Mittag ein Minimum aufweist. Die Stromdichte des luftelektrischen Leitungsstromes ist jedoch 1000 mal kleiner. Selbst der neuesten Berechnung des Potentials der täglichen Variation (18) konnten jedoch für die Südhalbkugel der Erde nur zwei Stationen, Batavia und Samoa, zugrunde gelegt werden. Die Berechnung erstreckt sich somit nur auf das Feld von 60° N—14° S. Darin liegt eine wichtige Beschränkung der Ergebnisse.

Der dauernd vorhandene luftelektrische Vertikalstrom $i = 5 \times 10^{-16}$ Amp./cm² ist vielfach bestimmt aus der Leitfähigkeit der Luft $= 3 \times 10^{-4}$ E.S.E. und dem Potentialgradienten 150 Volt/m.

Diese beiden Größen sind auch mehrfach über lange Zeiträume beobachtet worden zur Ableitung ihrer täglichen und jahreszeitlichen Veränderlichkeit. Der oben angegebene Mittelwert des Stromes besitzt somit eine große, wohl für alle Breiten geltende Sicherheit. Wenngleich aus Polargebieten und Tropen nicht allzuviel Beobachtungen vorliegen, so sind sie doch untereinander so wenig verschieden, daß die Größenordnung zum mindesten als richtig für die Erde als Ganzes angesehen werden muß.

Trotz dieses dauernd vorhandenen Vertikalstromes bleibt der Potentialgradient bestehen, ohne daß wir angeben könnten, wodurch er aufrecht erhalten wird. Die Oberflächenladung σ der Erde ergibt sich aus dem Potentialgradienten. Es müssen der Erde etwa 3000 Elektronen oder negative Ionen pro sec und cm² zugeführt werden, damit diese Ladung trotz des Vertikalstromes erhalten bleibt, da dieser pro sec und cm² ebensoviel Ionen zum Boden fördert. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Oberflächenladung der Erde schon in 1000 Sek. auf $^1/_{15}$ sinken; der Gradient also auf 10 Volt/m fallen.

Im täglichen Gang des Potentialgradienten ist nun ein weltzeitliches ganztägiges Glied enthalten, das besagt, daß um 17—19 Uhr Greenwich Zeit (etwa Mittag — 2^h p. m. Ortszeit am magnetischen Nordpol) auf der ganzen Erde ein Maximum des Potentialgradienten auftritt (19). Desgleichen scheint auch der tägliche Gang der

erdmagnetischen Aktivität vor allem in hohen Breiten zur selben Weltzeit ein Maximum zu besitzen (20) (22).

Will man die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung durch Ladungszufuhr von außen erklären, so würde dies heißen, daß zu einer bestimmten Weltzeit diese Zufuhr negativer Ladung am reichlichsten erfolgen kann. Die Strahlung, die die Ionisation der Luft während der magnetischen Störung steigert, müßte gleichzeitig die negative Oberflächenladung der Erde vergrößern. Wenigstens ein Teil der eindringenden Ladung müßte bis zum Boden herabreichen. Falls diese Einstrahlung vorzugsweise nur in hohen Breiten erfolgt, wird sich die zugeführte Ladung doch schnell über der ganzen leitenden Erdoberfläche verbreiten. Die durch die eindringende Ladung gesteigerte Ionisation wird dagegen auf die Zonen beschränkt bleiben, in denen das Einströmen erfolgt. Der Potentialgradient muß sich also zu dieser Zeit auf der ganzen Erde erhöhen, die magnetische Aktivität nur in hohen Breiten. Dies scheinen nun die oben angegebenen Beobachtungen zu bestätigen. Am deutlichsten müßte danach das Weltzeitglied bei großen magnetischen Störungen zutage treten. In der Tat zeigte eine Registrierung des täglichen Ganges der Oberflächenladung der Erde eine überraschende Änderung beim Eintritt der großen Störungen 14. und 15. Mai; das Maximum lag in den vorangehenden 10 Tagen um 0^h Greenwich Zeit und in den nachfolgenden 10 Tagen um 17^h Greenwich Zeit.

Gegen diese Erklärung der Oberflächenladung der Erde erheben sich nun gewichtige Bedenken. Einmal sind keine β-Strahlen von solcher Reichweite bekannt, daß sie die ganze Atmosphäre zu durchdringen vermöchten. Falls man die Möglichkeit solcher Strahlen zuläßt, — sie müßten nahe (bis auf wenige Meter) Lichtgeschwindigkeit haben, und infolge ihrer großen elektrodynamischen Masse die große Reichweite besitzen —, so müßte man doch noch die weitere Annahme machen, daß sie nicht ionisierten, da sonst fast 1000 mal mehr Ionen gebildet würden, als tatsächlich in der Atmosphäre nahe am Boden beobachtet werden. Theoretische Gründe sprechen nun in der Tat dafür, daß bei sehr hoher Geschwindigkeit die Ionisierungswirkung aufhört, nämlich dann, wenn infolge der kurzen Wirkungsdauer die Beschleunigung des herausgeworfenen Elektrons so sehr anwächst, daß seine Ausstrahlung größer werden müßte als die Energie, die es selbst erhalten hat.

Sind aber β Strahlen von solcher Reichweite möglich, so würde auch der Wert des Linienintegrals der erdmagnetischen Kraft eine einfache Erklärung finden. H. Benndorf hat diese Frage in seinem Referat „Über das Grundproblem luftelektrischer Forschung" sehr eingehend diskutiert (21).

Zusammenfassung.

1. Die Zerlegung des Magnetfelds der Erde ergibt ein Innen- und Außenfeld, deren Momente 1922 0,311 R^3 und 0,005 R^3 c. g. s. betrugen. Beide lassen sich zerlegen in einen rotationssymmetrischen und einen dazu senkrechten Anteil. Das Verhältnis dieser beiden Anteile ist 1922 $\frac{5}{1}$ und $\frac{4}{1}$. Die Breitenlage der Pole daher nahe gleich. Auf der Nordhalbkugel ist der magnetische Pol des äußeren Feldes gegen den des inneren nach Westen verschoben. Der Pol des inneren Feldes wandert seit 1842 westwärts. Die physikalische Ursache des rotationssymmetrischen Anteils des inneren Feldes ist als eine Wirkung der Erdrotation anzusehen. Die Quermagnetisierung vielleicht als Wirkung eines in abweichender Richtung magnetisierten Erdkerns, dessen Verschiebung gegen den äußeren Mantel die säkulare Variation veranlaßt.

2. Die Meeresböden sind schwächer magnetisiert als die Kontinente.

3. Die solare und lunare Variation entstehen durch Induktionsströme in der Atmosphäre; die Bewegung der leitenden Luft im erdmagnetischen Feld stammt für die lunare Variation aus horizontalen halbtägigen Gezeitenströmungen, für die solare vorwiegend aus der halbtägigen Barometerschwankung, die Leitfähigkeit der Luft variiert als Funktion der Zenitdistanz der Sonne; man muß daher kurzwelliges Licht als wirksamen Ionisator annehmen. Die Induktionswirkung des äußeren täglichen Variationssystems im Erdkörper läßt einen Kern hoher Leitfähigkeit 10^{-13} unter einer nichtleitenden Schale in etwa 250 km Tiefe vermuten. Die höhere Leitfähigkeit der Meere macht sich durch eine Verstärkung des inneren Anteils der täglichen Variationen bemerkbar.

4. Die Störungen sind auf Induktionsströme in der oberen Atmosphäre zurückzuführen, die dadurch entstehen, daß sich die leitende Luft im magnetischen Kraftfeld bewegt. Die gesteigerte Ionisation während ihrer Dauer ist durch Eindringen elektrischer Ladungen bedingt, die durch das Magnetfeld der Erde auf die Nachtseite und in hohe Breiten konzentriert werden. Die Bewegung der Luft im Kraftlinienfeld muß mit dem Eindringen der Ladungen selbst im Zusammenhang stehen. Der Abfall der Störungsintensität erfolgt zunächst nach einer Funktion, die der Rekombination der Ionen entspricht.

5. Das später noch vorhandene Nachstörungsfeld entspricht in Intensität, Form und Abfall einem weit entfernten Ringstrom in der Äquator-

ebene, der durch die Birkeland-Störmersche Theorie und das Auftreten von Polarlichtern in niederen Breiten wahrscheinlich gemacht ist.

6. Der potentiallose Anteil des erdmagnetischen Feldes verlangt Vertikalströme von 10^4 fach größerem Betrag als die bekannten luftelektrischen. Zur Aufrechterhaltung der Oberflächenladung der Erde sind gleichfalls Ströme notwendig, die unseren Meßinstrumenten bisher entgangen sind. Eine Erklärung kann in schnellen von außen eindringenden Elektronen gefunden werden, die infolge ihrer hohen Geschwindigkeit nicht mehr zu ionisieren vermögen. Das Weltzeitglied im täglichen Gang der Erdladung und der erdmagnetischen Aktivität wäre dann ebenfalls erklärt.

Literaturverzeichnis.

1) L. A. Bauer, Terr. Magn. 1923, S. 1.
2) L. A. Bauer, Terr. Magn. 1912, S. 79; A. Nippoldt, Terr. Magn. 1921, S. 99; Ad. Schmidt, Terr. Magn. 1921, S. 129; W. F. G. Swann, Journ. Franklin-Inst. 1923. S. 433.
3) G. Angenheister, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1925.
3a) Barnet, Phys. Rev. 1915.
4) Ad. Schmidt, Physik. Zeitschr. **22**, 152, 1921.
5) Ad. Schmidt, Zeitschr. f. Geophysik 1924, S. 1.
6) Fr. Dyson u. H. Turner, Monthly Not. Roy. astr. Soc. Geophys. Suppl. Vol. I, 3, 1923.
7) Chapman, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Bd. 213, S. 279, 1913 u. 218, S. 1, 1919; Trans. Phil. Soc. Cambridge **22**, 463, 1922; 341, 1919.
8) G. Angenheister, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1920 u. 1924.
9) Chapman, Proc. Roy. Soc. Bd. 95, S. 61, 1918.
10) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 1911.
11) G. Angenheister, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1920 u. 1924.
12) Ad. Schmidt, Veröffentl. d. preuß. meteorol. Inst. B. V. Nr. 3, 1916.
13) Störmer, Archiv des Sciences phys. et. nat. Genève 1912.
14) Vegard, Phil. May. **21**, 23, 1922; Geophys. Publ. Vol. I, Nr. 1, 1920.
15) Ad. Schmidt, Meteorol Zeitschr. 1920; Astr. Nachr., B. 214; G. Angenheister, Meteorol. Zeitschr. 1922, S. 19; Terr. Magn. 1922, S. 57.
16) Ch. Chree, Proc. Roy. Soc. 1922, S. 390.
17) L. A. Bauer, Terr. Magn. 1921, S. 33; 1922, S. 31.
18) A. v. Vlenten, Dissert. Utrecht 1916.
19) L. A Bauer, Terr. Magn. 1920, S. 145; J. S. Mauchly, Terr. Magn. 1923, S. 61; K. Hoffmann, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 1923, I.
20) G. Angenheister, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1924, S. 81.
21) H. Benndorf, Phys. Zeitschr. **26**, 81, 1925.
22) A. Wigand, Phys. Zeitschr. **25**, 445, 1924.

(Eingegangen 25. März 1925.)

BESPRECHUNGEN.

W. Lietzmann, Methodik des mathematischen Unterrichts. III. Teil: Didaktik der angewandten Mathematik. Gr. 8⁰. X u. 234 S., m. 4 Tafeln u. 50 Abbildungen. Leipzig, Quelle & Meyer. 1924. Geb. M. 10.—.

Der nunmehr erschienene dritte Band der Lietzmannschen Methodik ist der angewandten Mathematik gewidmet. Hier werden didaktische Fragen aus jenen Unterrichtsfächern behandelt, die an der Mathematik interessiert sind: Linearzeichnen, Werkunterricht, Erd- und Himmelskunde, Staatsbürgerkunde, Physik, Philosophie. In langjähriger praktischer und schriftlicher Tätigkeit hat der Verf. das weit ausgedehnte Stoffgebiet durchgearbeitet. Viele Probleme wurden von Lietzmann zum Gegenstand der didaktischen Übungen gemacht, die er an der Göttinger Universität unter den Auspizien Felix Kleins gehalten hat. Die zahlreichen Hinweise auf die einschlägige Literatur, welche in den Anmerkungen enthalten sind, werden dem Leser willkommen sein. Die Lietzmannschen Bücher gehören zu den unentbehrlichen Werken, die in keiner Schulbibliothek fehlen sollten; der vorliegende dritte Band sei insbesondere auch jedem Nichtmathematiker wärmstens empfohlen. Sieger.

Tagesereignisse.

Dritter Deutscher Physikertag. Der dritte Deutsche Physikertag findet als gemeinsame Veranstaltung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Deutschen Gesellschaft für technische Physik in der Zeit vom 11. bis 17. September 1925 in Danzig statt. Näheres wird später mitgeteilt werden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr. Herbert Funk für anorganische Chemie, an der Universität Leipzig Dr. Joseph Kapthammer für physiologische Chemie, an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Ing. A. F. Müller für physikalische und Elektro-Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ernst Terres in Stettin zum ord. Professor der anorganisch-chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig, Dr. I. P. Wibaut zum ord. Hochschullehrer für organische Chemie an der Städtischen Universität in Amsterdam (an Stelle des ausgeschiedenen Professors Holleman), Dr. Reilly als Professor für Chemie an der National-Universität von Irland in Cork.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geh. Medizinalrat Dr. Heinrich Beckurts.

Gestorben: Der ord. Professor für allgemeine Chemie und Chemie der Kohle und des Erdöls an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag Hofrat Dr. August Harpf in Pribram, der Professor der Chemie an der Yale Universität in New Haven Horace L. Wells, Professor der Chemie Dr. Schrawinski in Leningrad.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 8. 15. April 1925. Redaktionsschluß für No. 10 am 5. Mai 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Thermoströme bei Elektrolyten.

Von Joh. Thiele.

§ 1.

Elektrolytische Thermoketten sind bereits von einer Reihe von Forschern untersucht worden. Ich erwähne hier die Arbeiten von Nernst[1]) und Duane[2]), da ich auf diese später Bezug nehmen muß. Ersterer kommt zu dem Ergebnis, daß die elektrolytische Lösungstension der Hg-Elektroden mit der Temperatur steigt, was auch nach der Analogie zu erwarten ist, da die Dampfspannung stets und die Löslichkeit in der Regel mit der Temperatur zunimmt. Duane, der sehr eingehend die elektrolytischen Thermoketten untersucht hat, findet, daß die von Nernst theoretisch abgeleitete Formel für Ketten von der Form:

$$\text{Lösung I} \underset{T_1}{/} \text{Lösung II} \underset{T_2}{/} \text{Lösung I}$$

wenn Lösung I und II dieselbe gelöste Substanz enthalten, aber verschieden konzentriert sind, durch die Versuche sehr gut bestätigt wird. Es stehen dagegen die Versuche mit der von Planck gegebenen Theorie im Widerspruch, wenn Lösung I und II verschieden gelöste Substanzen, aber von derselben Konzentration enthalten. Da die Plancksche Theorie für eine Temperatur experimentell bestätigt ist, so bleibt nach Duane nichts andres übrig, als anzunehmen, daß andere elektromotorische Kräfte in der Kette wirken, welche nicht an der Trennungsfläche ihren Sitz haben. Diese elektromotorischen Kräfte können nur in dem Temperaturgefälle der beiden Lösungen wirken. Da die Theorie des osmotischen Druckes und die Wanderung der Ionen diese elektrischen Kräfte nicht erklären, so nimmt Duane an, daß Kräfte auf die Ionen wirken, welche der Temperaturdifferenz zuzuschreiben sind und durch die Ausdrücke

$$K'\frac{dT}{dx} \quad \text{und} \quad K''\frac{dT}{dx}$$

in der Gleichung für die Bewegung der Ionen dargestellt werden können. Diese Theorie quantitativ zu bestätigen gelang aber nicht. Auf die nicht umkehrbaren Ketten lassen sich die Nernstschen Gleichungen zur Berechnung der elektromotorischen Kraft nicht benutzen. Immerhin finden doch die allgemeinen Prinzipien der osmotischen Theorie auch auf diese Ketten Anwendung, wenn es gilt die Entstehung des galvanischen Stromes zu erklären und seine Richtung vorauszusagen.

Für die umkehrbaren Konzentrationsketten gilt bekanntlich die Gleichung:

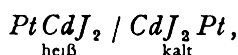
$$\pi = -0{,}0002\,\frac{i}{u}\cdot\frac{v}{u+v}\,T\log\frac{p_1}{p_2}\,\text{Volt},$$

wo i der van't Hoffsche Faktor, u die Wertigkeit, v die Geschwindigkeit der Ionen und p_1 und p_2 die osmotischen Drucke bedeuten. Da p_1 und p_2 bei verschiedenen Lösungen den Konzentrationen c_1 und c_2 proportional sind, so führt man häufig diese in die Gleichung ein. Das Minuszeichen bedeutet, daß innerhalb der Konzentrationskette der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung geht, so daß die Elektrode der letzteren Kathode, die der ersteren Anode wird.

Wenn wir nun die Nernstsche Theorie auf die nicht umkehrbaren Ketten übertragen, so

1) Phys. Chem. **4**, 119, 1889.
2) Ann. d. Physik **65**, 374, 1898.

läßt sich Folgendes voraussagen. Denken wir uns eine Salzlösung zwischen zwei unangreifbaren Elektroden und erhitzen die eine Stelle, so nimmt hier der osmotische Druck der Ionen zu, und es muß sich also eine solche Kette verhalten, als ob hier die Konzentration größer ist. Der Strom muß also verlaufen wie bei einer Konzentrationskette. Die später mitzuteilenden Versuche bestätigen dies. Ganz andere Verhältnisse hat man aber zu erwarten bei festen Elektrolyten. Aus den Untersuchungen von Tubandt[1]) und seinen Schülern und von G. C. Schmidt[2]) geht hervor, daß bei den festen Salzen fast immer nur das positive Ion wandert. G. C. Schmidt hat dieses erklärt, indem er annahm, daß die Salze, wie das beim Cadmiumjodid, Zinkjodid usw. in wässeriger Lösung nachgewiesen ist, in größere Aggregate, z. B. $(CdJ)_n$, zerfallen, die in Cd^+ und $Cd_{n-1}J_{2n}^-$ dissoziieren, von denen allein das leicht bewegliche Cd·Ion wandert, während der große negative Rest seine Lage beibehält. Bilden wir nun eine Kette mit festen Salzen, z. B.



$$Pt\,\underset{\text{heiß}}{CdJ_2}\,/\,\underset{\text{kalt}}{CdJ_2}\,Pt,$$

so ist Folgendes zu erwarten. Die Lösungstension des Platins als einer unangreifbaren Elektrode ändert sich nicht. Die Dissoziation ist an der heißen Stelle größer, infolgedessen ist der osmotische Druck der Ionen hier größer als an der kalten Lötstelle. Da die experimentell festgestellte Zunahme der Leitfähigkeit aber zum größten Teil von der Abnahme der inneren Reibung herrührt, so ist die Zunahme der Dissoziation, wenn wir keine großen Temperaturdifferenzen wählen, zu vernachlässigen. Die Wärme fließt von den Stellen höherer Temperatur zu den Stellen niederer Temperatur. Da bei den festen Elektrolyten diese Wärmebewegung fast ausschließlich durch die leicht beweglichen positiven Ionen geschieht, so ist zu erwarten, daß hier der positive Strom durch den Elektrolyten von der heißen Lötstelle zur kalten fließen wird, also gerade entgegengesetzt wie bei den Lösungen. Die Analogie zu der Anschauung von Duane liegt auf der Hand. Die nachfolgende Arbeit wurde unternommen, um diese Theorie zu prüfen.

§ 2. Versuchsanordnung.

Ich beginne mit der Beschreibung zur Messung der Thermokräfte bei den festen Elektrolyten. Als Unterlagen für die Salze mußten gute Isolatoren benutzt werden, die auch bei höherer Temperatur nicht leiteten. Versuche, die ich mit Glas, Glimmer, und ausgeglühtem Porzellan anstellte, scheiterten; sie gaben alle auch ohne draufgebrachtes Salz, wenn man die eine Kontaktstelle erwärmte und die andere auf Zimmertemperatur ließ, E.M.K., die der Größenordnung nach vergleichbar waren mit denen, welche ich erhielt, wenn Salze darauf gebracht wurden. Bädeker[1]) hat bei seinen analogen Versuchen Glas und Glimmer benutzt; allerdings hat er seine Präparate nur bis 100° C erhitzt. Bei dieser Temperatur waren wohl Glas und Glimmer genügend isoliert. Ich übergehe daher diese Versuche. Zum Ziel kam ich erst, als ich Quarz anwandte, das von der Firma Ulbrich in Jena bezogen wurde, und das selbst bei hohen Temperaturen vorzüglich isolierte. Die Quarzplättchen hatten eine Länge von 250 mm und eine Dicke von 1,5 mm. Diese Länge wurde gewählt, damit, wenn das eine Ende im elektrischen Ofen erhitzt wurde, das andere sicher die niedere Temperatur besaß. Die Herstellung dünner Salzschichten (S) auf denselben erfolgte durch Eintauchen in das durch Erhitzung flüssig gemachte Salz. Auf die Salze wurden an beiden Enden dünne Platinbleche gepreßt, an die zur Weiterleitung des elektrischen Stromes Platindrähte geschweißt waren. Auf die Platinbleche wurden zur Isolation dünne Quarzblättchen (von 2 mm Dicke und 10 mm Länge) gebracht, und das Ganze dann analog wie bei Bädeker[1]) durch Kupferklemmen zusammengepreßt. Das Kupfer wurde von dem Platin durch das Quarz isoliert, damit die Thermokräfte Pt/Cu das Resultat nicht fälschten. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. I bedeutet der Isolator.

Die Weiterleitung der Platindrähte erfolgte bis zu den Quecksilbernäpfchen (K_2 und K_3), die in Gebieten konstanter Temperatur lagen, damit keine Kontaktkräfte zwischen Kupfer und Platin auftreten konnten. Das Quecksilbernäpfchen K_3 war geerdet, das andere K_2 mit einem Quadrantelektrometer von Dolezalek verbunden, dessen Empfindlichkeit 1300 Skt. pro Volt betrug. Die Erdung des Quadranten Q_1 geschah durch den Schlüssel K_1. Um die eine Kontaktstelle des Thermoelementes zu erhitzen, wurde anfangs wie bei Bädeker[2]) ein Glasgefäß benutzt, das im unteren Raume mit Paraffinöl gefüllt war und bis auf 200° C erwärmt werden konnte, während der obere Teil durch eine Holzplatte von dem unteren getrennt durch einen durchgetriebenen Luftstrom dauernd

1) E. Tubandt u. E. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 522, 1914; E. Tubandt u. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chem **115**, 105, 1921.
2) Schmidt, Ann. d. Physik **75**, 359, 1924.

1) Ann. d. Physik **22**, 755, 1907.
2) Ann. d. Physik **22**, 756, 1907.

auf Zimmertemperatur erhalten wurde. Da ich aber mit dieser Versuchsanordnung keine guten Resultate erzielte, so trat an Stelle dieses Glasgefäßes ein kleiner elektrischer Ofen, der es ermöglichte, auch bei höheren Temperaturen

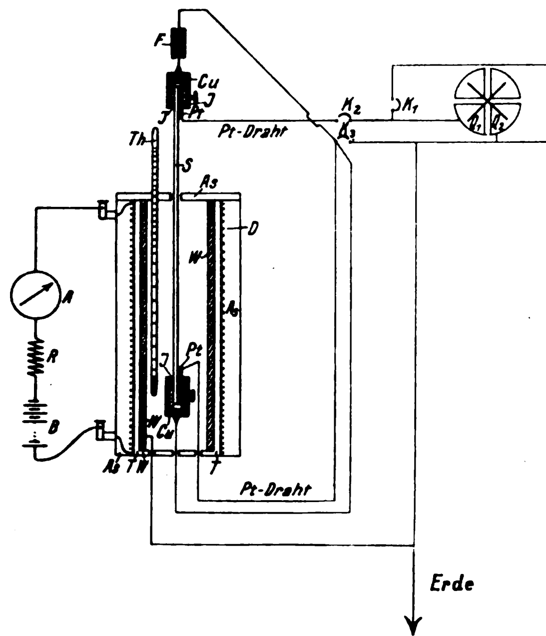


Fig. 1.

elektrostatischfreie Messungen zu erzielen. Der Heizstrom wurde durch den Widerstand (R) und das Ampèremeter (A) reguliert. In den Figuren 1 und 2 bedeuten: $As =$ Asbest, $D =$ Heizspirale und $T =$ Tonzylinder. Im Innern des elektrischen Ofens befand sich als elektrostatischer Schutz eine geerdete Wand (W) aus Eisenblech. Die Temperatur des Ofens wurde mit Hilfe eines Thermometers (Th) gemessen, das in der Nähe der zu erhitzenden Kontaktstelle des Präparates angebracht war, aber so, daß keine Berührung mit dem Präparat stattfand. Das Präparat selbst wurde gehalten durch einen Kupferdraht, der geführt durch ein Bernsteinstück (F) geerdet wurde. Die Messung

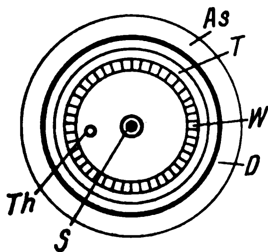


Fig. 2.

der Temperatur der zweiten Kontaktstelle außerhalb des Ofens (im Gegensatz zu der erhitzten kalten genannt) geschah mit Hilfe eines Thermometers.

Die ganze Anordnung befand sich in einem elektrostatisch geschützten Drahtkäfig. Die mit Hg gefüllten Näpfchen waren in Bernstein eingelassen und die Zuleitungsdrähte bis zum Elektrometer isoliert. Mit Hilfe dieses elektrostatischen Schutzes war es möglich, das Elektrometer trotz der Empfindlichkeit von 1300 Skt. pro Volt 10—12 Stunden im offenen Zustande zu lassen, ohne den geringsten Ausschlag zu erhalten. Diese Bedingung war erforderlich, da im andern Falle während der 4—5 stündigen Dauer der Untersuchung elektrostatische Aufladungen erfolgten, die eine genaue Messung der Thermokraft erschwerten.

Die Messung der Thermokräfte der einzelnen Präparate gegen Platin ging nun folgendermaßen vor sich. Zunächst wurde das Präparat an den beiden Kontaktstellen mit Hilfe der Kupferbügel festgeklemmt und in die Versuchsanordnung gebracht, so daß die eine Kontaktstelle innerhalb, die andere außerhalb des elektrischen Ofens sich befand. Die kalte Lötstelle stand in Verbindung mit dem Elektrometer, die heiße mit der Erdleitung. Dann wurde die konstante Potentialdifferenz bei gleichen Temperaturen der beiden Kontaktstellen gemessen.

Der elektrische Ofen wurde auf die bestimmte Temperatur gebracht. Darauf wurde der Heizstrom abgestellt und die Zuleitungsdrähte geerdet, um vor elektrostatischen Einflüssen sicher zu sein. Jetzt erst erfolgte nach Aufhebung der Erdleitung des Quadranten Q_1 durch den Schlüssel K_1 die thermoelektrische Messung. Bis zum Abschluß des Versuches, d. h. bis keine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen vorhanden war, blieb das Elektrometer im offenen Zustande, gewöhnlich 4—5 Stunden. Die Potentialdifferenz bei Zimmertemperatur vor und nach der Erhitzung des Präparates stimmten in den meisten Fällen überein. Kleine Änderungen kamen mitunter vor, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß durch die Erhitzung eine geringe Menge von Salzen verdampft und dadurch eine schwach leitende Brücke zwischen Platin und Kupfer hergestellt war. Für die nachfolgenden Messungen kommen sie nicht in Betracht, da sie im Vergleich zu den gemessenen Thermokräften stets verschwindend klein waren. Die konstante Anfangspotentialdifferenz wurde bei jedem Thermoelemente eliminiert. Es war nicht möglich bei steigenden Temperaturen Messungen der Thermokräfte auszuführen, da die elektrostatischen Einflüsse des Heizstromes von Einfluß

waren. Deshalb wurden nur bei fallenden Temperaturen die Elektrometerausschläge gemessen.

§ 3. Thermoelektrische Untersuchungen an festen Salzen.

Im folgenden gebe ich aus einer ganzen Anzahl von thermoelektrischen Messungen einen kurzen Auszug. Vorausschickend möchte ich bemerken, daß es bei meinen Untersuchungen nicht so sehr auf die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperaturdifferenz ankommt, sondern in der Hauptsache auf die Richtung des Thermostromes. Aber trotzdem tritt die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperaturdifferenz bei einzelnen Präparaten gut zutage, wie aus den folgenden Kurven zu ersehen ist.

a) Halogensalze des *Cd*.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten: *A* die Ausschläge des Elektrometers, t_1^0 und t_2^0

Tabelle I.

CdJ_2

$E = 1300$ Sek. pro Volt

I. a) *A*	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	I. b) *A*	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	II. *A*	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310					315					300			
259	292	52	240	83,—	306	312	51	261		287	292	67	225	
254	285	49	236	82,8	291	300	50	250		270	285	67	218	
238	265	46	219	83,6	281	290	48	242		238	258	63	195	
229	255	44	211	83,5	258	272	46	226		224	225	61	164	
210	240	43	197	82,—	254	265	44	221		200	175	50	125	Mittelwert: 136,6
197	230	43	187	81,1	226	246	43	203		194	150	45	105	
179	210	42	168	82,7	200	226	41	185	Mittelwert: 84,6	160	110	40	70	
160	190	41	149	82,6	180	208	39	169		135	95	37	58	
150	180	41	139	83,1	163	190	38	152		89	67	30	37	
140	170	40	130	82,9	143	165	55	130		50	52	28	24	
96	125	33	92	80,3	110	133	33	100		0	18	18	0	
0	18	18	0		30	64	26	38						
				Mittelwert:	9	45	24	21						
				82,5	0	18	18	0						

Tabelle II.

$CdBr_2$

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

I. a) *A*	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	I. b) *A*	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310					290			
225	270	48	222	78,—	268	285	50	235	
198	244	45	199	76,6	265	277	50	227	
187	235	45	189	76,2	255	263	49	214	
161	202	42	160	77,4	245	257	49	208	
109	150	37	118	71,1	235	242	47	195	
76	120	33	87	65,7	215	225	45	180	
58	80	28	52	85,8	185	207	44	163	
14	40	23	17	63,3	155	187	42	145	Mittelwert: 93,4
0	18	18	0	74,8 Mittelwert	145	179	41	138	
					125	159	39	120	
					95	135	37	98	
					79	105	35	70	
					70	88	28	60	
					67	80	28	52	
					65	72	28	44	
					41	54	26	28	
					30	48	25	23	
					0	18	18	0	

Tabelle III.

$CdCl_2$

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	*D*	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	340			
333	335	53	282	
251	305	51	254	
237	290	48	242	
221	275	48	227	
191	238	47	191	
182	220	44	176	Mittelwert: 105,8
176	200	42	158	
160	160	39	121	
140	136	36	100	
120	105	33	72	
70	68	28	40	
62	65	28	37	
27	50	26	24	
0	17	17	0	

die Temperaturen der erhitzten bzw. der kalten Kontaktstellen, $D = t_1{}^0 - t_2{}^0$ die Temperaturdifferenz und $\frac{dA}{dT}$ die Thermokraft pro Grad. Die erste Zeile unter der Spalte $t_1{}^0$ gibt jedesmal an, auf welche Temperatur das betreffende Präparat erhitzt wurde. I. a) u. b) bedeutet, daß mit demselben Präparate zwei Messungen ausgeführt wurden (siehe CdJ_2 und $CdBr_2$). Die Kurven stellen die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperaturdifferenz dar.

Aus den Messungen ergibt sich, daß:

1. Der Thermostrom bei allen Halogensalzen des Cd dieselbe Richtung hat. Der positive Strom fließt durch den Elektrolyten von der heißen zur kalten Kontaktstelle.

2. Die Thermokraft annähernd proportional der Temperaturdifferenz ist mit einigen Abweichungen, die auf die Ungenauigkeit der Meßmethode zurückzuführen sind.

b) Halogensalze des Pb.

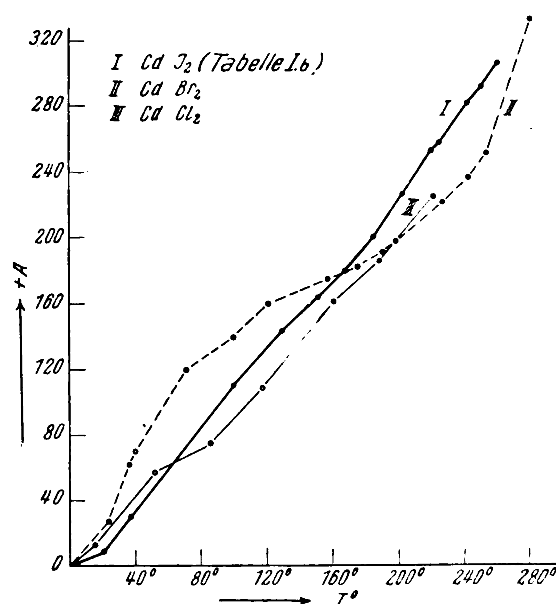


Fig. 3.

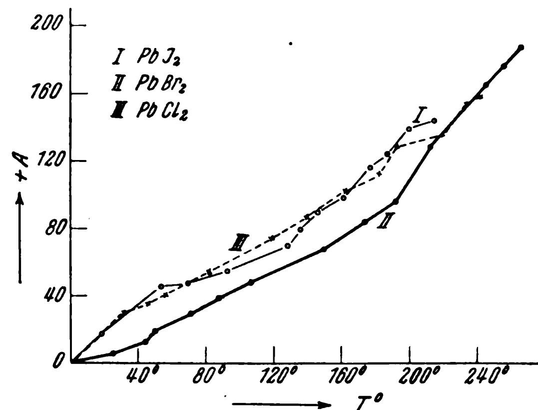


Fig. 4.

Tabelle IV.

PbJ_2

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310			
145	260	45	215	51,9
140	240	40	200	53,9
125	226	38	188	51,1
117	215	37	178	50,6
98	200	39	161	46,8
90	180	34	146	47,4
80	170	34	136	45,3
75	164	36	128	45,1
55	123	30	93	45,5
48	100	30	70	52,7
46	91	28	63	56,2
14	40	21	19	56,7
0	18	18	0	
				50,3 Mittelwert

Tabelle V.

$PbBr_2$

$E = 1300$ Sek. pro Volt

A	$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310			
187	304	38	266	
177	293	36	257	
165	281	36	245	
129	245	33	212	
98	225	33	192	
84	205	31	174	Mittelwert:
68	180	30	150	37,—
49	135	28	107	
39	113	26	87	
29	95	24	71	
14	73	23	50	
13	67	23	44	
5	47	22	25	
0	18	18	0	

Tabelle VI.

$PbCl_2$

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	305			
159	300	58	242	
155	290	56	234	
136	275	55	220	
129	263	51	212	
112	230	48	182	
102	210	48	162	Mittelwert:
86	186	44	142	52,9
74	160	41	119	
55	116	34	82	
41	87	30	57	
36	75	29	46	
31	66	28	38	
30	60	28	32	
0	18	18	0	

Das Resultat dieser Messung ist dasselbe wie bei den Halogensalzen des Cadmiums. Hierbei tritt deutlich die lineare Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperaturdifferenz hervor. Die Richtung des Thermostromes ist bei allen Präparaten dieselbe wie bei den Halogensalzen des Cadmiums.

c) Halogensalze des *Th*.

Tabelle VII.

ThI

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	320			
225	315	50	265	
223	307	47	260	
213	287	47	240	
175	271	46	225	
135	256	46	210	Mittelwert:
125	250	46	204	52,2
84	200	41	159	
57	160	37	123	
48	140	35	105	
32	74	29	45	
0	18	18	5	

Tabelle VIII.

ThBr

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310			
317	305	65	240	
290	284	64	220	
276	262	58	204	
257	227	57	170	
243	196	50	146	
232	174	44	130	Mittelwert:
220	164	44	120	117,—
190	140	40	100	
146	117	36	81	
111	100	33	67	
92	92	32	60	
52	74	30	44	
40	60	28	32	
0	18	18	0	

Tabelle IX.

ThCl

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310			
110	298	58	240	
98	271	56	215	
76	234	54	180	
60	205	51	154	
45	179	49	130	Mittelwert:
30	144	44	100	24,1
20	120	40	80	
13	99	37	62	
10	84	33	51	
6	67	28	39	
0	18	18	0	

Die Ergebnisse sind analog denen der Halogensalze des *Cd* und *Pb*.

d) Halogensalze des *Ag* und *Cu*.

Hierbei wurde nur *AgJ* und Cu_2J_2 untersucht.

Tabelle X.

Cu_2J_2

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	310			
122	306	36	270	
117	290	35	255	
115	277	32	245	
109	255	30	225	
104	243	30	213	
100	230	28	202	
94	216	28	188	
83	192	26	166	Mittelwert:
75	175	26	149	37,9
53	129	25	104	
43	113	23	90	
39	100	22	78	
29	82	22	60	
24	70	22	48	
21	60	21	39	
18	55	20	35	
17	52	20	32	
0	18	18	0	

Tabelle XI.

AgJ

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	360			
45	345	105	240	
45	326	103	223	
45	200	90	210	
45	362	72	190	
45	215	60	155	
43	195	55	140	
39	180	54	126	Mittelwert:
37	170	52	118	20,—
25	141	48	93	
24	130	44	86	
23	120	41	81	
20	110	38	72	
18	90	30	60	
17	85	31	54	
0	18	18	0	

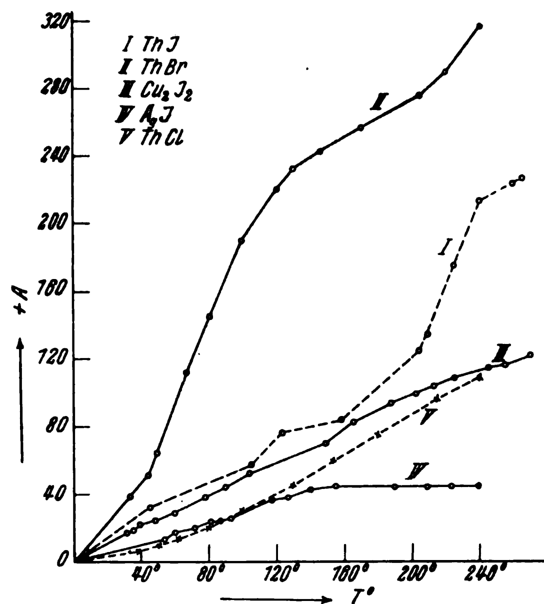


Fig. 5.

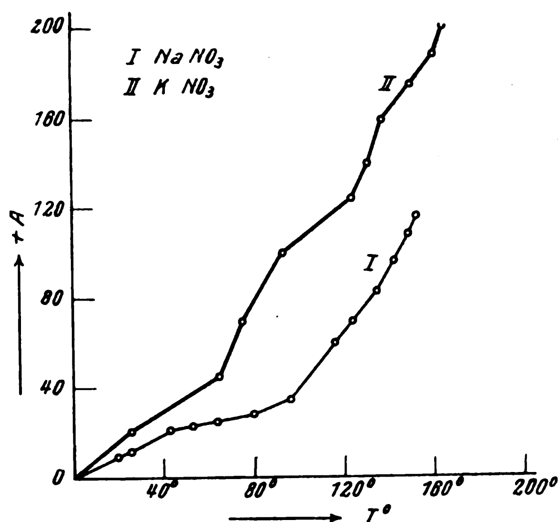


Fig. 6.

Die Untersuchungen ergeben in bezug auf die Richtung des Thermostromes und der linearen Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperaturdifferenz dieselben Ergebnisse wie bei *Th*.

e) $NaNO_3$ und KNO_3.

Tabelle XII.

$NaNO_3$

E = 1300 Sek. pro Volt.

A	$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	215			
117	212	60	152	
115	210	60	150	
108	209	60	149	
97	200	58	142	
83	185	50	135	
70	172	48	124	
60	163	47	116	Mittelwert:
35	133	37	96	41,9
28	117	37	80	
25	98	35	63	
23	84	31	53	
21	70	28	42	
11	50	25	25	
10	45	25	20	
0	19	19	0	

Tabelle XIII.

KNO_3

E = 1300 Sek. pro Volt.

A	$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	236			
200	233	49	184	
188	228	48	180	
175	215	45	170	
160	180	42	138	
140	170	39	131	Mittelwert:
125	162	38	124	76,1
100	124	31	93	
70	108	31	76	
45	95	31	65	
20	50	25	25	
0	18	18	0	

Der Thermostrom hat dieselbe Richtung wie bei den vorhergehenden Halogensalzen.

f) Halogensalze des *Hg*.

Untersucht wurden $HgCl_2$ und HgJ_2. Diese Präparate zeigten keine Thermoströme bei der Empfindlichkeit des Elektrometers von 1300 Sek. pro Volt, also auch keine Aufladungen.

Das Ergebnis dieses Abschnittes ist, daß:

1. Die Halogensalze des *Cd, Pb, Th, Ag* und *Cu*, außerdem $NaNO_3$ und KNO_3 dieselbe Richtung des Thermostromes besitzen;

2. die Thermokraft im großen und ganzen proportional der Temperaturdifferenz ist und

3. die Halogensalze des *Hg* keinen Thermostrom aufweisen.

Die Richtung des Stromes ist somit in allen Fällen die erwartete. Indem das leicht bewegliche positive Ion von Stellen höherer Tem-

Tabelle XIV.

In H_2O gelöst: $CuSO_4$

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	92			
— 161	90	25	65	
— 140	83	25	58	
— 109	68	23,5	44,5	
— 93	62	23,2	38,8	Mittelwert: 177,5
— 79	58	22,8	35,2	
— 70	52	22,5	29,5	
— 52	44	22	22	
— 28	34,5	21,5	13	
— 17	29	21,2	7,8	
— 0	18	18	0	

Tabelle XV.

HNO_3

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	95			
— 95	93	28	65	
— 80	82	27,5	54,5	
— 71	77	26,5	50,5	
— 65	72	26	46,—	
— 60	67	25,5	41,5	Mittelwert: 112,3
— 56	64	25,0	39,—	
— 52	60	24,5	35,5	
— 40	49	23	26,—	
— 15	30	20	10,—	
0	18	18	0	

Tabelle XVI.

In H_2O gelöst: CdI_2

$E = 1300$ Sek. pro Volt.

A	t_1^0	t_2^0	D	$\frac{dA}{dT} \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$
	85			
— 60	80	25	55	
— 40	59	23,6	35,4	
— 32	47	22,8	24,2	Mittelwert: 96,2
— 18	36	22,2	13,8	
— 15	32	22	10,—	
— 6	24	21,4	2,6	
0	18	18	0	

peratur zu den Stellen tieferer Temperatur wandert, fließt der positive Strom in derselben Richtung.

Die Quecksilbersalze geben dagegen keine Thermokraft. Dies stimmt mit den Untersuchungen von G. C. Schmidt[1]) überein, der nachgewiesen hat, daß diese Salze bei der Versuchstemperatur keine Ionen aussenden. Höhere Temperaturen anzuwenden verbot sich, da die Salze dann verdampfen. Wie G. C. Schmidt[1]) nachgewiesen, senden $BaCl_2$ und $PbCl_2$ neben den positiven Ionen auch negative Ionen bei höheren Temperaturen aus; interessant wäre es gewesen, diese Salze bei denselben Temperaturen auf Thermokräfte zu untersuchen. Leider verbot sich dies, da das Quarz leitend wurde und dadurch sehr große Fehler in die Meßreihen kamen.

§ 4. Vergleich der thermoelektrischen Untersuchungen mit nicht umkehrbaren Konzentrationsketten.

Wie in der Einleitung erwähnt, war bei flüssigen Salzlösungen die entgegengesetzte Richtung des Stromes zu erwarten. Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Die Versuchsanordnung war folgende:

In zwei kleine Bechergläser, die mit einem rechtwinklig gebogenen Heber in Verbindung standen und mit einer Flüssigkeit von gleicher Konzentration gefüllt waren, wurden zwei Platinelektroden getaucht. Die eine Elektrode war geerdet, die andere mit dem Elektrometer verbunden, analog den Untersuchungen bei festen Salzen. Die Temperatur wurde mit Thermometern gemessen, die in die Flüssigkeiten eingetaucht waren. Zur Messung der Thermokräfte Platin/Elektrolyt wurde das eine Becherglas mit der Platinelektrode auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Nach Erhitzung erfolgte bei fallender Temperatur die thermoelektrische Messung. Untersucht wurden die aus der Tabelle XVII ersichtlichen Salze und Säuren. Einige Beobachtungsreihen sind in den Tabellen XIV, XV und XVI mitgeteilt.

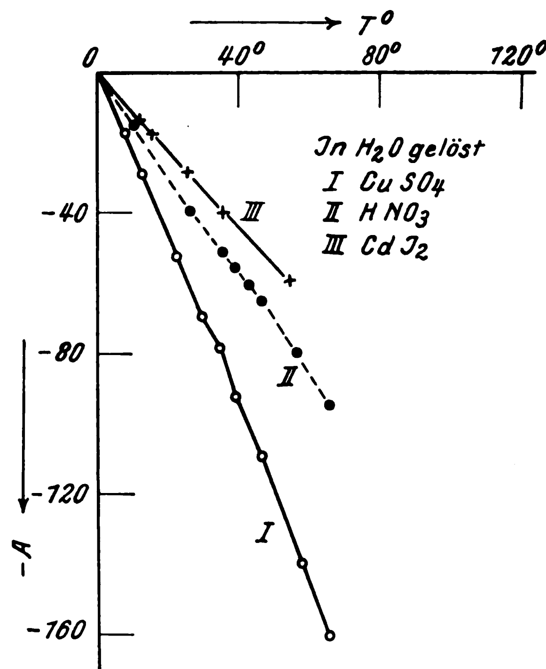


Fig. 7.

Aus den Tabellen und der Kurve 7 geht hervor, daß die Thermokraft proportional der Temperaturdifferenz ist. Dieses Ergebnis finden wir bei Ebeling[1]) bestätigt.

Tabelle XVII stellt die thermoelektrischen Untersuchungen der beiden Abschnitte der festen (I.) und flüssigen (II.) Salze und Säuren

1) Ann. d. Physik **75**, 346, 1924.

1) Wied. Ann. d. Physik **30**, 516, 1887.

Tabelle XVII.

Gleicher Konzentration.

$(C_1 = C_2)$.

	Salze in H_2O gelöst und Säuren	Aufladung (kalte Lötstelle)	Aufladung (heiße Lötstelle)
I.	1. $CuSO_4$	—	+
	2. CdJ_2	—	+
	3. $CdBr_2$	—	+
	4. KCl, normal	—	+
	„ 1/10 normal	—	+
	5. HNO_3	—	+
	6. H_2SO_4	—	+
	7. CH_3COOH, normal	—	+
	1/10 normal	—	+
	Salze$_{fest}$		
II.	CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$	+	—
	PbJ_2, $PbBr_2$, $PbCl_2$	+	—
	Cu_2J_2	+	—
	$AgCl$	+	—
	ThJ, $ThBr$, $ThCl$	+	—
	$NaNO_3$, KNO_3	+	—
	HgJ_2, $HgCl_2$	o	o

nebeneinander. Man erkennt, daß die Thermoströme in beiden Fällen eine verschiedene Richtung haben, wie es die in der Einleitung mitgeteilte Theorie erwarten ließ.

Ergebnisse der Untersuchungen.

Die thermoelektrischen Untersuchungen an Elektrolyten zeigen Folgendes:

1. Die Richtung des Thermostromes ist bei den festen Halogensalzen des Cd, Pb, Th, Cu, Ag und bei $NaNO_3$ und KNO_3 dieselbe, und zwar fließt der positive Strom von der erhitzten durch den Elektrolyten zur kalten Kontaktstelle.

2. Die Halogensalze des Hg zeigen keinen Thermostrom.

3. Bei den nicht-umkehrbaren Ketten mit Lösungen von Salzen fließt der positive Thermostrom wie bei den Konzentrationsketten, also in entgegengesetzter Richtung wie bei den festen Elektrolyten.

An dieser Stelle gestatte ich mir, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt für seine reiche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Münster i. Westf., Physikal. Institut, März 1925.

(Eingegangen 11. März 1925.)

Über ein einfaches spektroskopisches Hilfsmittel bei Arbeiten im sichtbaren und ultravioletten Spektrum.

Von W. Steubing.

Für viele spektroskopische Arbeiten ist es angenehm, wenn man zur vorläufigen Orientierung über Aussehen, Schärfe von Spektrallinien, Dispersion des benutzten Apparats, Helligkeitsverteilung im Spektrum, eine Beobachtungsmöglichkeit hat, ohne direkt zur photographischen oder einer andern objektiven Methode greifen zu müssen. Insbesondere zur ersten Einstellung spektroskopischer Apparate, seien es Gitteraufstellungen oder Spektrographen, ist ein Hilfsmittel, das man sich auf billige und einfache Weise selbst herstellen kann, gut anwendbar und soll im folgenden beschrieben werden, da es sich bei eigenen Arbeiten bisher gut bewährt hat.

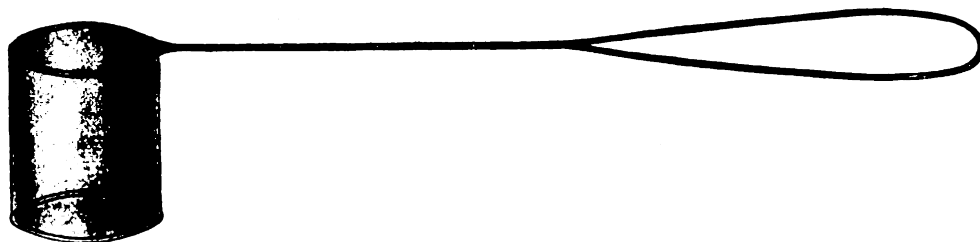
Ein besonderer Vorteil scheint mir dabei zu sein, daß man es ebensogut im sichtbaren Spektrum, wie im ultravioletten Spektralgebiet einschließlich des Schumannspektrums verwenden kann, und im Ultraviolett (auch für Röntgenstrahlen) läßt es sich zur objektiven Darstellung: zur Demonstration verwenden, soweit die übrigen Bedingungen genügende Intensität des Spektrums gewährleisten.

Beim Arbeiten im Ultraviolett empfand ich es als störend, daß es an einer subjektiven Beobachtungsmöglichkeit für einen größeren Spektralbereich fehlt: Schon im Violetten, dem Auge noch wahrnehmbaren Gebiet, ist seine Empfindlichkeit so gering, daß eine vorläufige Einstellung auf einer Mattscheibe auch bei intensiven Linien sehr schwierig ist. Im anschließenden Ultraviolett ist eine fluoreszierende Uranglasplatte — das bisher gebräuchlichste Hilfsmittel bei subjektiven Ultraviolettbeobachtungen (Soretsches Okular) — schon darum sehr ungeeignet, weil die Eindringungstiefe des grünliche Fluoreszenz erregenden Lichtes bis etwa zur Wellenlänge 2700 A. E. so groß ist, daß von der Beobachtung einigermaßen scharfer Spektrallinien gar keine Rede sein kann.

Außerdem ist die allgemeine Fluoreszenzhelligkeit nicht so bedeutend, daß man auch schwächere Lichtquellen dabei benutzen könnte.

Um eine Verbesserung zu erzielen, hieß es, eine Platte zu schaffen, die nur oberflächlich fluoreszierte — im Unterschied von Uranglas —, ferner möglichst intensiv und zwar in grüngelbem Licht, da nur für dieses das Auge besonders große Empfindlichkeit besitzt.

Um dieselbe Fluoreszenzplatte auch im sichtbaren Spektrum brauchen zu können, muß sie



eine möglichst matte und feinkörnige Oberfläche besitzen.

Als fluoreszierende Substanz erwies sich aus dem untersuchten Material als besonders brauchbar das Uranylfluorid-Fluorammonium, ein Präparat, das von den großen chemischen Fabriken leicht in reiner feinpulveriger Form und zu einem sehr mäßigen Preise zu erhalten ist (100 g ca. 8 Mk.). — Daß das Präparat durch sichtbares Licht gar nicht zu Fluoreszenz erregt wird, ist für die Verwendung nur von Vorteil, da die Farben des sichtbaren Spektrums dadurch keine Änderung erleiden und wie auf einer gewöhnlichen mattgeschliffenen Platte zu beobachten sind. Das Uranylfluorid-Fluorammonium ist wohl früher als Ersatz des teuern Bariumplatincyanür für Röntgenstrahluntersuchungen verwendet worden. Während aber für Röntgenstrahlen das Bariumplatincyanür bedeutend größere Helligkeit zeigt, ist es im ultravioletten Strahlengebiet umgekehrt, und es zeigte sich diese Substanz sowohl dem Uranglas (es wurden Gläser verschiedener Herkunft, englisches und deutsches, geprüft) wie dem Bariumplatincyanür sehr überlegen.

Wegen seines hellgelbgrünen Fluoreszenzlichtes ist es bei subjektiver Beobachtung sehr angenehm.

Wie erwähnt, fluoresziert es nicht bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht, wohl aber beginnt die Fluoreszenzerregbarkeit nahe hinter der Sichtbarkeitsgrenze des direkt wahrnehmbaren Spektrums und ist von großer und gleichmäßiger Helligkeit bis mindestens 1850 A.E. Wie weit diese gleichmäßige Erregbarkeit ins Schumannspektrum bis zum Röntgenstrahlgebiet sich fortsetzt, habe ich mangels geeigneter Vakuumspektrographen u. dgl. zur Zeit nicht nachprüfen können, doch ist nach seiner vorerwähnten Verwendung als Röntgenleuchtschirm anzunehmen, daß das Material vom sichtbaren bis zum Röntgen-Spektrum in gleicher Weise zu brauchen ist.

Um das Uranylfluorid-Fluorammonium zu einer für optische Zwecke brauchbaren Platte zu verwenden, geht man zweckmäßig folgendermaßen vor:

Eine gewöhnliche photographische Platte von der Größe der gewünschten Einstellplatte wird unbelichtet in normaler Weise ausfixiert und gründlich gewässert. Danach wird sie in horizontaler Lage — um gleichmäßiges Trocknen zu erzielen — aufgestellt. Vorher stellt man sich ein geeignetes Sieb her, um das feinpulverisierte Uranylfluorid-Fluorammonium gleichmäßig auf die Platte verteilen zu können. Man biegt dazu aus festem Draht ein zylinderförmiges Sieb von passender Größe zurecht — für kleines Plattenformat etwa Fingerhutgröße, für größere mit entsprechend größerer Bodenfläche des Siebs, — und überzieht diesen Drahtrahmen mit einem feinmaschigen Gewebe (Mull oder dgl.), wie es aus der obigen Figur ersichtlich ist. Aus diesem Sieb streut man möglichst gleichmäßig auf die Platte das Uranylfluorid-Fluorammonium, sobald die Platte soweit getrocknet ist, daß der Außenrand ganz trocken erscheint (bekanntlich trocknen die Platten bei solcher Lage immer vom Rande her), während die Gesamtfläche soweit ausgetrocknet ist, daß die weiche Gelatine noch klebrig ist. Verreibt man nun das aufgestreute Pulver noch möglichst gleichmäßig mit dem Daumenballen, so zerkratzt man dadurch die Gelatineschicht derartig, daß sie wie eine feinkörnig geschliffene Mattglasscheibe aussieht und auch als solche ausgezeichnet zu verwenden ist. Die gewöhnlich in photographischen Kameras verwendeten Mattscheiben sind viel zu grobkörnig, um wirklich genaue Beobachtungen mit der Lupe auf ihnen vornehmen zu können und z. B. in Spektralapparaten zu Einstellungen ganz unbrauchbar. Dafür geeignet sind nur die besonders geschliffenen, vorzugsweise zur Verwendung bei Teleobjektiven gelieferten Mattglasscheiben. Der Vergleich zeigte nun, daß eine so behandelte Gelatineplatte — nach völliger Trocknung — einer derartig geschliffenen Mattscheibe völlig gleichwertig ist.

Bei der oben angegebenen Operation reibt man natürlich den größten Teil des aufgestreuten Uranylfluorid-Fluorammoniums wieder herunter, aber es bleibt dabei oberflächlich eine genügend dicke Schicht in der Gelatine auch nach vollständiger Trocknung haften, um starke Oberflächenfluoreszenz zu erzeugen, und gerade in dieser nur in ganz dünner Schicht bestehenden Fluoreszenz ohne absorbierendes Einschlußme-

dium liegt ein Vorteil dieser „fluoreszierenden" Mattscheibe gegenüber Uranglas und fluoreszierenden Platten.

Die fertig getrocknete Platte ist in ihrer Oberfläche genau so — wenig oder viel — verletzbar wie eine normale photographische Platte nach beendeter Entwicklung, Fixierung und Trocknung.

Daß ein nachträgliches Lackieren der Platte nur dann statthaft ist, wenn man sie allein als Fluoreszenzschirm für Ultraviolett oberhalb der Wellenlänge 2500 A. E. gebrauchen will, ist wohl selbstverständlich, da der Lack die kürzeren Wellenlängen absorbiert und außerdem die absichtlich bewirkte Rauhigkeit der Oberfläche wieder beseitigt.

Wie schon erwähnt, ist das Uranylfluorid-Fluorammonium auch durch Röntgenstrahlen zur Fluoreszenz erregbar, obschon für solche Zwecke Bariumplatincyanür entschieden vorzuziehen ist. Aber wo der hohe Preis des letzteren eine Rolle spielt und es nicht so auf maximale Helligkeit des Leuchtens ankommt, kann man natürlich auch diese Methode anwenden, um solche Leuchtplatten in einfacher Weise herzustellen. Es empfiehlt sich aber eine kleine Abänderung der oben beschriebenen Methode, da hier die Absorbierbarkeit der Strahlen in der Gelatine keine Rolle spielt und es vielmehr erwünscht ist, eine dickere fluoreszierende Schicht zu erhalten.

Man tut zu diesem Zwecke gut, die Substanz in der oben angegebenen Weise auf die halbtrockene Gelatine in größerer aber gleichmäßiger Schicht aufzustreuen und alsdann die Platte auf eine warme — nicht heiße — Unterlage (Ofenplatte, Sonne) horizontal so lange zu legen, bis die Gelatine so weich wird, daß das Pulver in dieselbe ganz einsinkt. Danach erfolgt die Fertigtrocknung ohne Wärme wie oben angegeben. Man erhält so eine optisch klare, aber in dickerer Gelatineschicht stark fluoreszierende Platte.

Endlich sei bemerkt, daß man das ganze Verfahren natürlich auch übertragen kann, um auf undurchsichtiger Unterlage — etwa für Projektionszwecke — Leuchtschirme fürs Ultraviolett- und Röntgenspektrum herzustellen.

Um ultraviolette Linien in verdunkeltem Raume zu demonstrieren, ist es meist nicht vorteilhaft die gelbgrüne Fluoreszenz auf hellem Untergrund vielmehr auf dunklem sichtbar zu machen. Dies kann man sehr einfach erreichen, indem man gewöhnliches photographisches Bromsilberpapier oder sog. „Gaslichtpapier" verwendet, das man bei Tageslicht in Entwicklerlösungen gründlich schwärzt, dann erst fixiert und wässert, und an diesem schwarzen Gelatinepapier im übrigen genau die gleichen Operationen vornimmt, wie sie oben beschrieben sind, je nach dem Zweck, für den dieser Leuchtschirm gedacht ist.

Aachen, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Februar 1925.

(Eingegangen 20. März 1925).

Über die atomdynamische Deutung der Uhrenhypothese.

Von J. Kudar.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich die Einsteinsche Rotverschiebung für die wasserstoffähnlichen Serien und für die reinen Rotationsspektren abgeleitet. Die dort angeführte Methode läßt sich immer anwenden, wenn man die Bewegungsgleichungen des Elektrons aus einer „relativistischen" Lagrange-Funktion [(4) oder (16) in Q. und R.] ableiten kann, d. h. wenn die modellmäßige Deutung der Emission des betreffenden Spektrums im Rahmen der relativitätstheoretischen Dynamik möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit werde ich die klassisch-elektrodynamische und die quantentheoretische Bedeutung der Uhrenhypothese vom einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten.

Es ist wohl möglich, die Uhrenhypothese auch mit Hilfe solcher Überlegungen, in welchen die Dynamik der Lichtemission keine Rolle spielt, zu unterstützen und plausibel zu machen. Da aber die Bewegungsgleichungen des Elektrons aus einem von den übrigen Grundpostulaten der Relativitätstheorie ganz unabhängigen Variationsprinzip folgen, ist das Problem der „Atomuhr" eine selbständige Frage der Atommechanik.

I.

Befinde sich das Atom in einem Koordinatensystem, in dem die spezielle Relativitätstheorie gilt. Dann wird die Lagrangesche Funktion des Elektrons gemäß (4) Q. und R.:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\left[\left(\frac{dx_0'}{ds}\right)^2 - \sum_{k=1}^{3}\left(\frac{dx_k'}{ds}\right)^2\right] - e\sum_{i=0}^{3}\varphi_i'\frac{dx_i'}{ds}. \qquad (1)$$

Die elektromagnetischen Potentiale hängen von x_1', x_2', x_3' ab.

1) J. Kudar, Die Quantentheorie und die Rotverschiebung der Spektrallinien. Physik. Zeitschr. 26, 207—211, 1925. Im folgenden als Q. und R. zitiert.

Führen wir in (1) die Transformation:

$$x_0' = \sqrt{g_{00}}\, x_0, \quad x_k' = \frac{x_k}{\sqrt{g_{00}}} \quad (k = 1, 2, 3) \qquad (2)$$

ein, so bekommen wir:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\left[g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \frac{1}{g_{00}}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{dx_k}{ds}\right)^2\right] - $$

$$- e\sqrt{g_{00}}\,\varphi_0' \frac{dx_0}{ds} - e\sum_{k=1}^{3}\frac{\varphi_k'}{\sqrt{g_{00}}}\frac{dx_k}{ds}. \qquad (3)$$

Das ist die Lagrangesche Funktion, wenn die Maßbestimmung (20) Q. und R. gilt. φ_i' hängen von x_1, x_2, x_3, und von g_{00} ab.

Also wird die auf die kosmische Zeit bezogene Lagrangesche Funktion (gemäß (16) Q. und R.:

$$\left.\begin{aligned} L^{(t)} = -mc^2\sqrt{g_{00} - \frac{1}{g_{00}c^2}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{dx_k}{dt}\right)^2} - \\ - e\sqrt{g_{00}}\,\varphi_0' - \frac{e}{c}\sum_{k=1}^{3}\frac{\varphi_k'}{\sqrt{g_{00}}}\frac{dx_k}{dt}. \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

Wir bilden aus (4) auf bekannte Weise die Hamiltonsche Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} H\left(x_1, x_2, x_3; \frac{\partial S}{\partial x_1}, \frac{\partial S}{\partial x_2}, \frac{\partial S}{\partial x_3}\right) = \text{const} = E \\ \left(\frac{\partial S}{\partial x_k} = y_k = \frac{\partial L^{(t)}}{\partial \frac{dx_k}{dt}}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Nehmen wir nun an, daß in dieser Differentialgleichung (nach Einführen geeigneter Koordinaten) die Variablen separabel sind. So können wir die Koordinaten als mehrfache Fouriersche Reihen der Winkelvariablen w_1, w_2, w_3 darstellen:

$$x_i = \Sigma C^{(i)}_{\tau_1 \tau_2 \tau_3} e^{2\pi i(\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 + \tau_3 w_3)},$$

worin τ_k alle positive und negative ganze Zahlen durchlaufen.

w_k ändern sich mit der Zeit gleichförmig:

$$w_k = \omega_k t + \delta_k.$$

Die Grundschwingungszahlen ω_k hängen mit den „Wirkungsvariablen" (J_k) folgendermaßen zusammen:

$$\omega_k = \frac{\partial E}{\partial J_k}, \qquad (6)$$

worin J_k die Phasenintegralen sind:

$$J_k = \oint y_k \, dx_k.$$

Die Wirkungsvariablen sind von der Zeit unabhängig, und die Energiekonstante E läßt sich als eine Funktion von J_1, J_2, J_3 und g_{00} darstellen.

Für $g_{00} = 1$ (d. h. ohne Schwerefeld) seien die Grundschwingungszahlen, die Wirkungsvariablen und die Energie bzw. mit ω_k', J_k' und E' bezeichnet. (Die entsprechenden vom Schwerefeld beeinflußten Größen werden ohne Strich bezeichnet.)

Die Quantenbedingungen normieren die Wirkungsvariablen so, daß sie positive ganze Vielfache des elementaren Wirkungsquantums sein sollen. Also haben J_k' und J_k für quantentheoretisch ausgezeichnete Zustände dieselben Werte. In diesem Sinne werden solche (vom Schwerefeld beeinflußten und unbeeinflußten) Bewegungszustände einander entsprechen, für welche $J_k = J_k'$ gilt. Dementsprechend können wir (6) für ein vom Schwerefeld unbeeinflußtes Atom in der Form:

$$\omega_k' = \frac{\partial E'}{\partial J_k} \qquad (6')$$

ansetzen.

Nun fordert die Uhrenhypothese, daß zwischen den Schwingungsfrequenzen der Atome die Relation gelten soll:

$$\nu = \sqrt{g_{00}}\,\nu'. \qquad (I)$$

Vom klassisch-elektrodynamischen Standpunkte aus fordert die Relation (I), daß zwischen den Grundschwingungszahlen der Fourierschen Entwicklung der Koordinaten dieselbe Relation bestehe:

$$\omega_k = \sqrt{g_{00}}\,\omega_k'. \qquad (II)$$

Andererseits fordert die Uhrenhypothese vom Standpunkte der Quantentheorie aus, daß für die Energie die Relation:

$$E = \sqrt{g_{00}}\,E' \qquad (III)$$

gültig sei.

Ob die Energiekonstante der Bedingung (III) wirklich Genüge leistet, kann man erst dann konstatieren, wenn die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung aufgelöst und die Energie als Funktion der Wirkungsvariablen ausgedrückt ist.

Aus (II), (III) und (6') können wir eine merkwürdige Folgerung ziehen. Nehmen wir an, daß die Hamilton-Jacobische Behandlung des Bewegungsproblems die Gültigkeit der Relation (III) ergeben hat, d. h. die Uhrenhypothese für die aus der Bohrschen Frequenzbedingung sich ergebende Frequenz gültig ist, so folgt die Gültigkeit der Relation (II) für die klassisch-elektrodynamische Frequenz einfach aus (6'). Damit ist die gemeinsame klassisch-elektrodynamische und quantentheoretische Bedeutung der Atomuhr klargestellt.

II.

Wie oben erwähnt wurde, ist es notwendig, zur Bestätigung der Relation (III), die Energie als Funktion der Wirkungsvariablen darzustellen. Nun können wir die Gültigkeit dieser Relation in bezug auf einzelne spezielle Probleme der Atommechanik untersuchen.

Z. B. für den Zeemaneffekt geht die Rechnung folgendermaßen:

Die Richtung des magnetischen Feldes (F) sei die x_1-Achse; so werden die räumlichen Komponenten des elektromagnetischen Vierervektors in einem Lorentzschen Koordinatensystem:

$$\varphi_1' = 0, \quad \varphi_2' = \mp \frac{F}{2} x_3', \quad \varphi_3' = \pm \frac{F}{2} x_2';$$

also der elektromagnetische Teil der Lagrangeschen Funktion (1):

$$\frac{e^2 z}{r'} \frac{dx_0'}{ds} \pm \frac{eF}{2}\left(x_3' \frac{dx_2'}{ds} - x_2' \frac{dx_3'}{ds}\right).$$

Daraus ergibt sich nach der Transformation (2) die der Maßbestimmung (20) Q. und R. entsprechende Lagrangesche Funktion[1]):

$$L = -\frac{mc^2}{2}\left\{g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \frac{1}{g_{00}}\left[\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\vartheta}{ds}\right)^2 + r^2\sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2\right]\right\} + g_{00}\frac{e^2 z}{r}\frac{dx_0}{ds} \pm \frac{eF}{2g_{00}} r^2 \sin^2\vartheta \frac{d\varphi}{ds}.$$

Führen wir die Impulse:

$$\Xi = \frac{\partial L}{\partial \frac{dx_0}{ds}} = -mc^2 g_{00}\frac{dx_0}{ds} + g_{00}\frac{e^2 z}{r}; \quad P = \frac{\partial L}{\partial \frac{dr}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}}\frac{dr}{ds}; \quad \Theta = \frac{\partial L}{\partial \frac{d\vartheta}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}} r^2 \frac{d\vartheta}{ds};$$

$$\Phi = \frac{\partial L}{\partial \frac{d\varphi}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}} r^2 \sin^2\vartheta \frac{d\varphi}{ds} \pm \frac{eF}{2g_{00}} r^2 \sin^2\vartheta$$

in die Hamiltonsche Funktion:

$$H = -\frac{mc^2}{2}\left\{g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \frac{1}{g_{00}}\left[\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\vartheta}{ds}\right)^2 + r^2\sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2\right]\right\}$$

ein, so ergibt sich die Hamiltonsche Differentialgleichung:

$$\left(\frac{E}{g_{00}} - \frac{e^2 z}{r}\right)^2 - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \pm \frac{eF}{2g_{00}} r^2 \sin^2\vartheta\right)^2\right] = \frac{m^2 c^4}{g_{00}}$$

$$\left(E = \Xi = \text{const}, \ \frac{\partial S}{\partial r} = P, \ \frac{\partial S}{\partial \vartheta} = \Theta, \ \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \Phi\right),$$

woraus nach Vernachlässigung des in F quadratischen Gliedes eine Differentialgleichung sich ergibt, in der die Variablen separabel sind.

Nach Bestimmung der Wirkungsfunktion S können wir die Energie E durch die Wirkungsvariablen:

$$J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr, \quad J_\vartheta = \oint \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

$$J_\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = \text{const}$$

ausdrücken[2]).

Die Rechnung zeigt, daß:

$$E = \sqrt{g_{00}}\, E'$$

ist, worin E' die Energie für $g_{00} = 1$ bedeutet[3]).

Im Falle des Starkeffektes ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da beim Problem des relativistischen Starkeffektes die Separation der Variablen unmöglich ist. Bekanntlich muß man für die Auswertung der Energie die Methode der Störungsquantelung anwenden[4]).

III.

Man hat die Rotverschiebung der Spektrallinien ursprünglich aus der einfachen Relation:

$$ds = \sqrt{g_{00}}\, dx_0$$

gefolgert. Diese Relation stellt den Zusammenhang zwischen der Eigenzeit eines ruhenden Beobachters und der kosmischen Zeit dar.

In den obigen Überlegungen kommt die vollständige Form der Maßbestimmung (nicht nur deren erstes Glied) vor; eine noch wichtigere

1) Es ist irrelevant, ob man die auf die Eigenzeit bezogene oder die auf die kosmische Zeit bezogene Lagrange-Funktion anwendet, da die entsprechenden Hamiltonschen Differentialgleichungen äquivalent sind. Vgl. J. Kudar, Zur Behandlung des Schwarzschildschen Einkörperproblems im Rahmen der Hamilton-Jacobischen Theorie, Physik. Zeitschr. 26, 276, 1925.

2) Dann ergibt sich die gequantelte Energie, wenn man auf die Wirkungsvariablen die Quantenbedingungen [(8) Q. und R.] anwendet.

3) Die Berechnung von E' findet man bei Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17, 491, 1916.

4) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. 3, 199, 1920.

Rolle spielt der Umstand, daß g_{00} auch in die elektromagnetischen Potentiale eingeht.

Szeged, 16. März 1925.

(Eingegangen 21. März 1925.)

Allgemeiner Beweis der „Atomuhr" mit Hilfe der Hamilton-Jacobischen Theorie.

Von J. Kudar.

In der vorstehenden Mitteilung habe ich auf die gemeinsame klassisch-elektrodynamische und quantentheoretische Bedeutung der „Atomuhr" hingewiesen und die Ansicht vertreten, daß man die Gültigkeit der Relation:

$$E = \sqrt{g_{00}}\, E'$$

erst dann konstatieren kann, wenn die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung explizit aufgelöst ist.

Es läßt sich aber die Gültigkeit dieser Relation in voller Allgemeinheit auf äußerst einfache Weise bestätigen, ohne die explizite Auswertung der Energie (in bezug auf einzelne spezielle Fälle) heranzuziehen.

Aus der Lagrangeschen Funktion (1)[1]) läßt sich eine Hamiltonsche Differentialgleichung:

$$H\left(\cdots x'_i \cdots, \cdots \frac{\partial S}{\partial x'_i} \cdots\right) = -\frac{mc^2}{2}$$

ableiten, in der

$$\frac{\partial S}{\partial x'_0} = \text{const} = E'$$

die Energie bedeutet. Wir können die Wirkungsfunktion S in der Form:

$$S = E' x'_0 + \text{funkt.}\,(x'_1, x'_2, '_3)$$

darstellen. Führen wir in S die Transformation (2)[1]) ein, so folgt:

$$S = E' \sqrt{g_{00}}\, x_0 + \text{funkt.}\,(x_1, x_2, x_3). \qquad \text{(I)}$$

Andererseits führt die Lagrangesche Funktion (3)[1]) auf eine Wirkungsfunktion:

$$S = E x_0 + \text{funkt.}\,(x_1, x_2, x_3). \qquad \text{(II)}$$

Daraus folgt, da (I) und (II) identisch sein sollen, die allgemeine Gültigkeit der Relation:

$$E = \sqrt{g_{00}}\, E'. \qquad \text{(III)}$$

Bemerkenswert ist in dieser Schlußweise, daß die Transformation der kosmischen Zeit darin die entscheidende Rolle spielt, aber die Form der räumlichen Maßbestimmung ganz und gar bedeutungslos ist. Wir können auch durch direkte Rechnung für die von mir behandelten Fälle (Hydrogenserien, Rotationsspektren, Zeemaneffekt) erfahren, daß die Relation (III) auch dann gilt, wenn wir an Stelle der benutzten Maßbestimmung:

$$ds^2 = g_{00} dx_0^2 - \frac{1}{g_{00}} (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)$$

die folgende setzen:

$$ds^2 = g_{00} dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2).$$

In dieser Tatsache finden wir die Erklärung dafür, daß die Rotverschiebung der Spektrallinien nur vom ersten Glied der Maßbestimmung abhängt, wie man aus der Relation:

$$ds = \sqrt{g_{00}}\, dx_0$$

mit Hilfe der Uhrenhypothese ursprünglich gefolgert hat.

1) In der vorstehenden Mitteilung.

Szeged, 21. März 1925.

(Eingegangen 24. März 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Stereoskopisches Sehen.

(Mitteilung aus der A.-G. C. P. Goerz, Optische Anstalt in Bratislava.)

Von Chr. v. Hofe.

Bei der Benutzung eines einzigen Auges sieht man ein perspektivisches flächenhaftes oder zweidimensionales Bild von den Gegenständen der Außenwelt, d. h. alle Gegenstände erscheinen auf eine senkrecht zur Visierlinie stehende Ebene projiziert, sodaß man nur die Breite und Höhe der Gegenstände direkt wahrnimmt, aber nicht ihre Entfernung. Man sieht also nur ein flächenhaftes Bild, wie auf einem Gemälde oder einer Photographie, aber kein räumliches. Die verschiedenen Entfernungen der Objekte haben einen Einfluß auf die scheinbare Größe der Bilder, oder genauer gesprochen auf die Winkelgröße. Aus der Fig. 1 geht hervor, daß der Winkel α, unter dem das Bild erscheint, sich aus der Gleichung ergibt:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h}{e}, \text{ bzw. } \alpha = \frac{h}{e} \text{ für kleine Winkel.} \qquad (1)$$

Hierin bedeutet h die wirkliche Größe des Bildes und e die Entfernung. Aus der Gleichung (1)

1) In der vorstehenden Mitteilung.

ergibt sich, daß die Größe des Gegenstandes wiedergegeben wird durch die Gleichung

$$h = \alpha \times e. \qquad (2)$$

Sie ist also für Schätzungen abhängig von der meistens unbekannten Entfernung. Zwei verschieden weit entfernte Gegenstände können dem Beobachter gleich groß erscheinen, obgleich ihre Höhe sehr verschieden ist (vgl. Fig. 1), wenn α

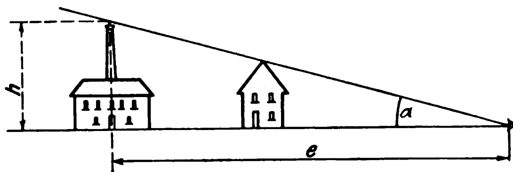


Fig. 1.

für beide den gleichen Wert hat und ihre Entfernungen für gleich groß gehalten werden. Ebenfalls kann natürlich das Größenverhältnis zweier Bilder direkt umgekehrt sein wie das der entsprechenden Objekte.

Ebenso unsicher ist die Schätzung der Entfernung, die dargestellt ist durch:

$$e = \frac{h}{\alpha}. \qquad (3)$$

Die Basis, die dieser Schätzung zugrundeliegt, ist die Objektgröße h, die entweder ungenau oder gar nicht bekannt ist. Der wachsende Akkommodationszustand des Auges bei Annäherung des Gegenstandes kommt bei der kurzen Brennweite des Auges nur für ganz kurze Entfernungen in Frage und spielt bei Objekten in der Landschaft überhaupt keine Rolle. Außerdem wird das Schätzen von Entfernungen noch beeinflußt durch den mehr oder weniger sichtbaren Vordergrund, durch atmosphärische Ursachen, Beleuchtung u. dgl. Das Entfernungsschätzen auf Grund des einäugigen Sehens ist also im höchsten Grade ungenau.

Durch den Besitz von zwei Augen hat der Mensch eine unveränderliche Basis b_0 bei sich, nämlich den Abstand seiner beiden Augen. Hierdurch erhält er eine zwangsläufige Empfindung für die dritte Dimension, nämlich die der Entfernung. Aus Fig. 2 ergibt sich für kleine Winkel

$$\delta_0 = \frac{b_0}{e} \qquad (4)$$

wenn δ_0 der Neigungswinkel zwischen den beiden auf den Gegenstand gerichteten Augenachsen ist. Hieraus geht hervor, daß die Konvergenz der Augenachsen um so größer wird, je näher der Gegenstand ist. Infolgedessen kann man die Entfernungsunterschiede der verschiedenen Gegenstände wahrnehmen; das von

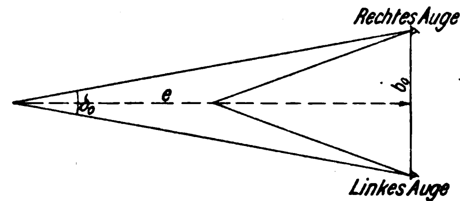


Fig. 2.

beiden Augen aufgenommene Bild ist ein plastisches, räumliches (dreidimensionales).

Die Gegenstände der Außenwelt erzeugen auf der Netzhaut des Auges ein perspektivisches Bild (Fig. 3). Wenn man dieses rückwärts durch

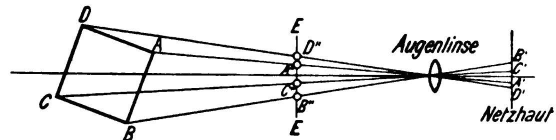


Fig. 3.

die Augenlinse aus dem Auge heraus auf eine Ebene E, E projiziert, die senkrecht zu der Augenachse steht, oder, was dasselbe ergibt, die Durchstoßungspunkte der vom Objekt herkommenden, nach der Augenpupille gerichteten Lichtstrahlen auf dieser Ebene markiert, so ersetzt dieses Bild die wirkliche Landschaft und macht auf den Wahrnehmenden genau denselben Eindruck wie diese, vorausgesetzt, daß der Betrachtungsabstand richtig gewählt ist. In diesem Falle wird die Brennweite des Auges als konstant angenommen und die Abstände der Gegenstände als unendlich groß im Verhältnis zu dieser Brennweite. Stimmt diese Annahme nicht, so ändert sie auch nicht viel an diesem perspektivischen Bild, da schlimmstenfalls punktförmige Objekte als Zerstreuungskreise wiedergegeben werden, diese Teile des Bildes also mehr oder weniger unscharf erscheinen würden. Selbstverständlich kann dieses perspektivische Bild auch durch ein Gemälde oder eine Photographie ersetzt werden.

Wenn man dieses perspektivische Bild bei unveränderter Augenstellung für jedes der beiden Augen herstellt, so sind diese beiden Teilbilder etwas voneinander verschieden. In Fig. 4 ist

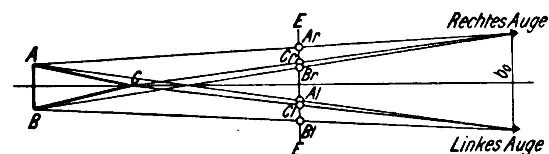


Fig. 4.

dieser Vorgang für einen dem Beobachter zugekehrten Kegel $A\ B\ C$ skizziert. Auf der Ebene

E, E sind die Durchstoßungspunkte der Visierstrahlen für die beiden in der Zeichenebene liegenden Basispunkte und die Spitze des Kegels dargestellt. Diese ergeben das perspektivische Bild, das in der Fig. 5 in der Aufsicht gezeigt ist. Man sieht, das im linken Bild die Kegelspitze C nach rechts, in dem dem rechten Auge zugehörigen Bild nach links verschoben erscheint. Wenn man dieses Doppelbild durch ein Stereoskop betrachtet, glaubt man den Kegel mit der Spitze dem Beobachter zugekehrt zu sehen. Hierbei ist es wichtig, daß jedes Auge nur das ihm zugehörige Bild, und auch wirklich dieses, sieht. Werden die beiden Teilbilder vertauscht (Fig. 6),





Fig. 5.




Fig. 6.

so sieht der Beobachter nicht die Kegelspitze sich zugekehrt, sondern von sich abgewandt. Man hat also den Eindruck einer konischen Vertiefung. Die Reihenfolge in der Entfernung wird umgekehrt dargestellt; diesen Eindruck nennt man pseudoskopisch.

Unabhängig von dem großen Vorteil des plastischen Sehens liefert die Benutzung von zwei Augen auch noch eine größere Gesamthelligkeit des Bildes, da natürlich durch zwei Augen mehr Licht in unserem Sehapparat gelangt als durch ein Auge. Der Unterschied zeigt sich besonders in der Dämmerung dadurch, daß die Wahrnehmbarkeit des Bildes in jeder Beziehung eine bessere wird. Bei mangelhaftem Licht wird man also feinere Messungen und Einstellungen mit zwei Augen besser ausführen können als mit einem.

Das Tiefenunterscheidungsvermögen der beiden Augen kann gesteigert werden durch zwei Hilfsmittel, und zwar einmal, indem man die Sehschärfe bzw. das Auflösungsvermögen der beiden einzelnen Augen steigert, und andrerseits dadurch, daß man die Betrachtungsbasis, den Abstand der beiden Augen, vergrößert.

Das Auflösungsvermögen der Augen wird erhöht, wenn man sie mit einem Fernrohr oder einem Mikroskop (Lupe) bewaffnet. Bekanntlich unterscheiden sich diese beiden Hilfsmittel dadurch, daß das eine für weit entfernte, das andere für sehr nahe Objekte gebraucht wird. Wenn in der Formel (1) e unendlich groß wird, so wird naturgemäß α unendlich klein und die Genauigkeit der Wahrnehmung wird sehr gering. In diesem Fall, wenn also das Objekt unendlich weit entfernt ist, bringt man es mit Hilfe eines Fernrohres künstlich in geringe Entfernung, vorausgesetzt, daß man aus äußeren Gründen nicht in der Lage ist, näher an das Objekt heranzugehen. Wenn umgekehrt die Entfernung nicht groß ist, aber die Größe h sehr klein, so daß aus diesem Grunde α ebenfalls sehr klein wird, so tritt die Möglichkeit ein, daß man zur Vergrößerung von α die Entfernung e nicht weiter verkleinern kann, weil die Akkommodationsfähigkeit des Auges eine stärkere Annäherung nicht mehr zuläßt. In diesem Falle bewaffnet man das Auge mit einer Lupe oder einem Mikroskop. Beide Hilfsmittel haben also den Zweck, die scheinbare Größe des Objektes, bzw. den Betrachtungswinkel α zu vergrößern.

Will man andrerseits den Konvergenzwinkel δ_0 (Gleichung 4) vergrößern, so kann man dieses erreichen durch künstliche Erweiterung des Augenabstandes, wie es Helmholtz mit Hilfe des sog. Telestereoskopes getan hat (vgl. Fig. 7).

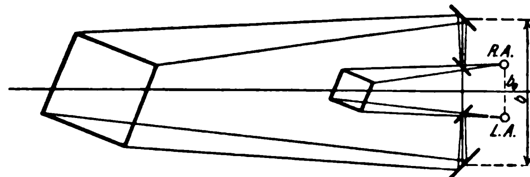


Fig. 7.

Dieser Apparat besteht aus zwei Paaren von Spiegeln. Das eine Paar hat im Mittel ungefähr den Abstand der beiden Augen (b_0); das andere den Abstand der neuen Betrachtungsbasis (b). Die beiden rechten Spiegel eines jeden Paares sind einander parallel, ebenso die beiden linken Spiegel, so daß die vom Objekt ausgehenden Strahlen parallel zu sich selbst nach innen verschoben werden. Das Verhältnis $\frac{b}{b_0}$ nennt man die spezifische Plastik. Wegen der Parallelität der zusammengehörigen Lichtstrahlenteile ist das gesehene Bild in diesem Verhältnis $\frac{b}{b_0}$ kleiner und näher als das Objekt.

Wenn man beide Hilfsmittel zur Erhöhung des plastischen Sehens gleichzeitig anwendet, so multipliziert sich ihre Wirkung. Wird also die Fernrohrvergrößerung mit γ, oder die Mikroskopvergrößerung mit β bezeichnet, so würde die Steigerung des plastischen Sehens im einen Fall sein $\gamma \frac{b}{b_0}$, im anderen $\beta \frac{b}{b_0}$. Diese Faktoren nennt man totale Plastik.

Wie bereits erwähnt worden ist, erhält man bei der Betrachtung von photographischen Aufnahmen, wenn man nur ein Auge benutzt, einen perspektivischen Eindruck. Diese Perspektive

ist nur dann richtig, d. h. naturgetreu, wenn der Betrachtungsabstand gleich der Brennweite des Aufnahmeobjektives ist. Wie aus der Fig. 8 hervorgeht, erscheint bei zu kleinem Betrachtungsabstand, wenn die Höhe des Objektes als unverändert (bekannt) angenommen wird, dieses näher und in der Tiefendimension verkleinert (zu geringe Plastik). Bei zu großem Betrachtungsabstand ist der Eindruck umgekehrt. Bei der Aufnahme liegt das perspektivische Zentrum im hinteren Hauptpunkt des Objektivs und bei der Betrachtung im Drehpunkt des Auges. Da bei den meisten photographischen Aufnahmen das Bild ungefähr in der Brennebene des Objektives entsteht, so ist bei der soeben angeführten Bedingung der Abstand dieses perspektivischen Zentrums vom Bild in beiden Fällen gleich. Wenn die Brennweite des Aufnahmeobjektivs kürzer ist als die untere Grenze des Akkommodationsbereiches des Auges, so kann der richtige Betrachtungsabstand nicht ohne weiteres eingehalten werden. Dann muß man, wie schon früher einmal erwähnt, eine Lupe anwenden. Die Brennweite dieser Lupe muß also gleich der Brennweite des Aufnahmeobjektives sein, wenn die naturgetreue Perspektive erreicht werden soll. Gullstrand hat darauf hingewiesen, daß diese Lupe auf den Drehungsmittelpunkt des Auges korrigiert sein muß. A. Gleichen hat nachgewiesen, daß streng genommen der perspektivische Eindruck nur dann richtig ist, wenn der wirksame Durchmesser des Objektivs gleich dem Durchmesser der Augenpupille im Moment der Betrachtung ist, und wenn außerdem noch der Betrachtungsabstand gleich dem Abstand des Bildortes von der Austrittspupille des Objektivs dividiert durch das Vergrößerungsverhältnis der Pupillen ist. Jedoch brauchen diese Bedingungen für die praktische Anwendung nicht allzu streng erfüllt zu sein.

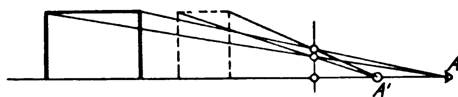


Fig. 8.

Wenn außerdem noch für das zweiäugige Sehen derselbe Eindruck beim Betrachten der photographischen Aufnahmen durch ein Stereoskop wie beim direkten Anschauen des Objektes hervorgerufen werden soll, so sind zwei Teilaufnahmen nötig, welche dem im Sehen mit beiden Augen konstruierten Raumbild die richtige scheinbare Entfernung und die naturgetreuen Dimensionen erteilen. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, muß zu diesem Zweck $b = b_0$ sein, d. h. der Abstand der perspektivischen Zentren bei der Aufnahme muß gleich dem Augenabstand sein.

In Fig. 9 sind die Verhältnisse für eine Aufnahme mit einer stereoskopischen Kamera

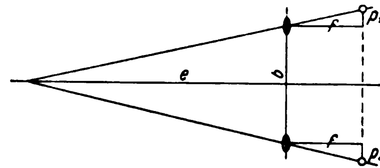


Fig. 9.

dargestellt. Maßgebend für den scheinbaren Entfernungsunterschied der verschiedenen räumlich gesehenen Bildpunkte ist der um die Basis b verminderte Abstand seiner Einzelbilder

$$p = p_1 + p_2 = \frac{bf}{e} = f \cdot \delta. \qquad (5)$$

Hierin ist f die gleich große Brennweite der beiden Aufnahmeobjektive. Diese parallaktische Verschiebung p ist natürlich für unendlich ferne Objekte gleich 0 und wird umso größer, je näher der Gegenstand, d. h. je kleiner e ist, oder je größer b und f sind.

Ein richtiges, naturgetreues Bild von dem räumlichen Objekt wird also nur dann erreicht, wenn sowohl der perspektivische als auch der plastische Eindruck derselbe ist, wie wenn der Beschauer die Gegenstände mit unbewaffneten Augen direkt ansieht. Dies ist der Fall, wenn in dem Ausdruck für die totale Plastik $\beta \frac{b}{b_0}$ bzw. $\gamma \frac{b}{b_0}$ sowohl die Vergrößerung (β bzw. γ) = 1, als auch die spezifische Plastik $\frac{b}{b_0} = 1$ ist. Der Einfluß von β bzw. γ ist derselbe wie der eines falschen Betrachtungsabstandes (Fig. 8). Ist z. B. γ von 1 verschieden, so erscheint dem Beobachter das Objekt entweder größer oder näher. Meistens erscheint es ihm näher, und zwar proportional der Vergrößerung. Da nun alle einzelnen Objekte in verschiedenen Entfernungen proportional der Vergrößerung näher gerückt erscheinen, so werden auch die Entfernungsunterschiede proportional der Vergrößerung γ verkleinert, d. h. also, die Tiefendimensionen werden falsch dargestellt. Während die Breitendimension sich unverändert zeigt, erscheint die Tiefendimension zu klein. Es entsteht die sogenannte Kulissenwirkung. Wenn der Beschauer den dem ersten Fall entsprechenden Eindruck erhält, daß die Breite größer ist, so erscheint unter Umständen die Tiefe unverändert. Das Verhältnis von Breite zu Tiefe ist aber auf jeden Fall gegenüber dem Originalobjekt verändert.

Wenn die spezifische Plastik $\left(\frac{b}{b_0}\right)$ einen von 1 verschiedenen Wert besitzt, so erscheint das ganze Objekt proportional diesem Wert verkleinert (S. 336 u. Fig. 7), und ebenfalls proportional diesem Wert näher. Da also die beiden Faktoren γ und $\frac{b}{b_0}$ sich verschieden verhalten, so kann niemals durch ihre Multiplikation für alle verschiedenen Entfernungen, bzw. Tiefen ein konstanter Wert, also auch nicht die Größe 1 herauskommen. Wenn der richtige naturgetreue Eindruck entstehen soll, so muß jeder der beiden Faktoren für sich gleich 1 sein.

Für die Vergrößerung ist maßgebend die Brennweite. Infolgedessen müssen, ebenso wie für die perspektivischen Wirkungen hergeleitet wurde, die Brennweiten der Projektionsobjektive gleich den Brennweiten der Betrachtungslupen oder (bei großen Brennweiten) gleich den Betrachtungsabständen sein; außerdem muß der Abstand b der Projektionsobjektive gleich dem Augenabstande b_0 sein. Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, wird ein vollkommen naturgetreuer Eindruck von dem räumlichen Objekt erhalten. Freilich sind die Augen für Verstöße gegen diese beiden Bedingungen nicht sehr empfindlich.

Die Betrachtungsapparate für stereoskopische Bilder müssen, wie bereits erwähnt worden ist, so eingerichtet sein, daß jedes Auge das ihm zugehörige Bild, und nur dieses, sieht. Nur in diesem Fall kann das Stereoskopbild das räumliche Objekt vollwertig ersetzen. Dieser Zweck wird auf verschiedene Weise erreicht.

Der erste Wissenschaftler, der sich eingehend und wirklich gründlich mit dem stereoskopischen Sehen beschäftigt hat, ist der Engländer Wheatstone. Er hat zwei Konstruktionen für ein Stereoskop gefunden, das eine ist für die Betrachtung von kleineren Bildern bestimmt; es ist das jetzt noch viel gebräuchliche sogenannte Linsenstereoskop (vgl. Fig. 10). Die beiden

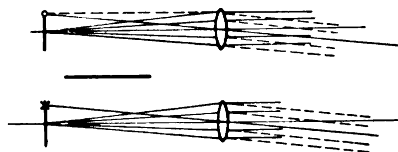


Fig. 10.

Teilbilder sind auf einem Karton nebeneinander geklebt, ihnen gegenüber befindet sich ein brillenartiger Halter für zwei Lupen, durch welche die Teilbilder betrachtet werden. Damit das eine Auge nicht in schräger Richtung nach dem für das andere Auge bestimmten Teilbild blicken kann, ist eine Scheidewand zwischen den beiden Lupen und Bildern angebracht.

Der Abstand der beiden Lupen muß theoretisch ebenso groß sein, wie der Abstand der beiden entsprechenden Bildpunkte eines unendlich entfernten Gegenstandes auf den beiden Teilbildern; dann sind, wie aus der Zeichnung des Strahlenganges in Fig. 10 hervorgeht, für jeden beliebigen Augenabstand des Beobachters und für jede Blickrichtung die Augenachsen nach dem räumlichen Bild dieses unendlich fernen Objektes parallel gerichtet. Dieses Stereoskop kann also vollkommen die Bedingung erfüllen, dem Beobachter durch die Betrachtung der beiden Teilbilder ein perspektivisch und räumlich richtiges, naturgetreues Raumbild zu verschaffen.

Bei diesem Linsen-Stereoskop können die Teilbilder in der Breite höchstens gleich dem Linsenabstand sein, und dieser muß gleich dem mittleren Augenabstand des Beobachters sein. Das Bildformat ist also beschränkt. Aus diesem Grunde hat Wheatstone für größere Bilder das in Fig. 11 dargestellte Stereoskop ausgeführt, bei dem der Strahlengang für jedes Auge um 90° nach außen geknickt ist. Die Teilbilder sind also parallel zueinander rechts und links von den Betrachtungslinsen angerodnet, so daß sie beliebig groß sein können. Da das Licht von jedem Teilbild durch Vermittelung eines Spiegels oder Prismas in die Betrachtungslinsen bzw. in die Augen des Beobachters gelangt, so müssen zur Erzielung eines richtigen räumlichen Bildes die Teilbilder spiegelverkehrt hergestellt sein. Ein weiterer kleiner Nachteil dieses Stereoskopes besteht darin, daß es schwierig ist, die Beleuchtung beider Teilbilder einigermaßen gleich zu erhalten.

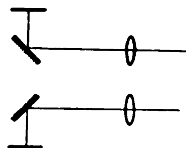


Fig. 11.

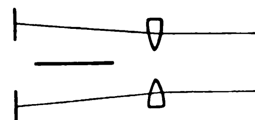


Fig. 12.

Brewster hat einen Mittelweg eingeschlagen, indem er den Betrachtungslinsen eine ablenkende, also prismatische Wirkung erteilte (Fig. 12). Daher hat dieses Instrument auch den Namen Prismen-Stereoskop erhalten. Die Betrachtungslinsen sind auf der äußeren Seite dicker als auf der inneren. Infolgedessen werden die beiden Visierlinien stark nach außen geknickt, so daß etwas größere Bildformate benutzt werden können als bei dem Linsen-Stereoskop von Wheatstone. Im Grunde genommen sind es stark exzentrische Linsen; man stellt sie meistens

in der Weise her, daß man eine normale möglichst große Linse in der Mitte durchschneidet und die beiden Hälften vertauscht in den Linsenhalter einbaut. Dieses Stereoskop hat den Nachteil, daß infolge des geknickten Strahlenganges die Bilder mit ziemlich starken sphärischen Fehlern behaftet sind, so daß der räumliche Eindruck etwas falsch wiedergegeben wird; trotzdem ist dieses Instrument als sogenanntes amerikanisches Stereoskop am weitesten verbreitet.

Eine ebenso einfache wie praktische Methode, die stereoskopischen Teilbilder nur für die ihnen zugehörigen Augen sichtbar zu machen, rührt von Rollmann her. Er stellt die Bilder in Komplementärfarben her und schaltet vor jedes Auge eine in der anderen Komplementärfarbe gefärbte Brille. Wurde beispielsweise das rechte Teilbild grün, das linke Teilbild rot ausgeführt und hat der Beobachter vor dem rechten Auge ein rotes und vor dem linken ein grünes Glas, so sieht er mit dem rechten Auge das rot gefärbte Bild gar nicht, das grüne schwarz auf hellem Untergrund, da das rote Brillenglas die grüngefärbten Lichtstrahlen absorbiert und infolgedessen das Auge die grüngefärbten Bildteile als schwarz auf hellem Grund empfindet. Entsprechend stellt sich das für das linke Auge bestimmte Teilbild dar. Natürlich muß großer Wert darauf gelegt werden, daß die für die beiden Teilbilder und für die Betrachtungsgläser gewählten Farben wirklich Komplementärfarben sind. Solche Stereoskopbilder sind unter dem Namen Anaglyphen vor etwa 10 bis 20 Jahren sehr bekannt geworden. Die Firma Skladanowsky-Berlin hat eine Menge stereoskopischer Städteaufnahmen auf diese Weise hergestellt und in den Handel gebracht. Die leidlich passende Gelatinebrille wurde den Bildern gleich beigegeben.

Auf mechanischem Wege hat Almeida die Darstellung der Teilbilder für die Augen erreicht. Die beiden Teilbilder werden abwechselnd beleuchtet und in derselben Periode werden die beiden Augen abgeblendet bzw. freigegeben, so daß immer gleichzeitig das rechte Teilbild beleuchtet und das rechte Auge freigegeben wird, während zur selben Zeit das linke Bild verdunkelt und das linke Auge abgeblendet ist und umgekehrt. Der hierfür nötige Mechanismus ist natürlich verhältnismäßig kompliziert, so daß diese Methode keine besondere Verbreitung gefunden hat. Krusius hat eingehendere Versuche über räumliches Sehen mit einem Auge gemacht und zwar so, daß die beiden Teilbilder abwechselnd demselben Auge dargeboten wurden. Bei einer gewissen Periodenzahl glaubte er, tatsächlich einen einheitlichen räumlichen Eindruck zu erreichen, sogar ohne daß das andere Auge abgeblendet war. Jedoch scheinen diese Versuche von anderen Beobachtern bisher nicht bestätigt zu sein.

Die soeben beschriebene Wechselvorrichtung kann vermieden werden, wenn man polarisiertes Licht zur Beleuchtung der Teilbilder benutzt und zwar so, daß die Polarisationsebenen der für jedes Bild benutzten Lichtstrahlen senkrecht aufeinanderstehen. Zur Betrachtung müssen dann zwei Analysatoren (Nicolsche Prismen) benutzt werden, die so gestellt sind, daß sie ebenfalls wieder nur die richtigen Lichtstrahlen für das betreffende Auge durchlassen. Diese Methode ist womöglich noch kostspieliger als die vorige und daher ebenfalls wenig oder gar nicht angewandt.

Unter dem Namen Parallax-Stereogramme hat der Amerikaner Ives plastisch wirkende Diapositive hergestellt. Die beiden Teilbilder sind in senkrechter Richtung in schmale Streifen zerschnitten und so zu einem Diapositiv vereinigt, daß abwechselnd der erste Streifen vom linken, der zweite Streifen vom rechten, der dritte Streifen vom linken Bild usw. aneinander gefügt werden. Von jedem Teilbild fehlen also die mit geraden bzw. ungeraden Zahlen bezifferten Streifen. Wenn die Breite dieser Streifen klein genug ist, wirkt dieser Umstand nicht störend. In passender Entfernung vor diesem so hergestellten Diapositiv wird ein Gitter angebracht, dessen Stabdicken und Zwischenräume möglichst genau ebenso groß sind, wie die Breite der Bildstreifen. Der Beobachter hält nun dieses Bild so vor sich, daß sein rechtes Auge durch die Zwischenräume hindurch die dem rechten Teilbild zugehörigen Bildstreifen sieht, während die dem linken Auge zugehörigen durch die Gitterstäbe verdeckt werden (entsprechend für das linke Auge). Auf diese Weise kommt ein räumliches Bild zustande, das allerdings von senkrechten Streifen durchzogen ist, die aber, wie bereits erwähnt, nicht stören, wenn sie fein genug sind. Der plastische Eindruck ist ein sehr guter, aber nur für einen genau eingehaltenen Betrachtungsort. Wenn man mit den Augen zu nahe an das Bild herangeht, oder sich zu weit von ihm entfernt, oder wenn man die Augen zu weit nach links oder rechts bewegt, so bekommt man den bereits erläuterten pseudoskopischen Eindruck. Auf Vorschlag von Herrn Dr. med. Stange habe ich vor kurzem versucht, diese Beobachtungsmethode für Röntgenbilder zu verwenden, und zwar in der Weise, daß das von einem bifokalen Röntgenrohr beleuchtete Objekt durch

ein Gitter hindurch auf den Fluoreszenzschirm oder auf die photographische Platte projiziert, und dann dieses Bild, das vollkommen dem Ivesschen streifenförmigen Diapositiv entspricht, wieder durch ein ebensolches Gitter hindurch betrachtet wurde. Die Versuche ergaben ein sehr befriedigendes Resultat, jedoch fanden wir dann, daß sie schon vorher von Hasselwander veröffentlicht waren. Weshalb sie nicht praktisch ausgenutzt worden sind, ist mir nicht bekannt.

Die Bedingung, daß der richtige Effekt in diesem Fall erreicht wird, geht aus der Fig. 13

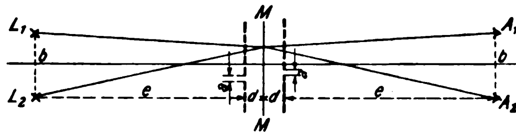


Fig. 13.

hervor. Wenn der Abstand der beiden Ausstrahlungsorte L_1 und L_2 des Röntgenrohres, bzw. der beiden Augen A_1 und A_2 b ist, der Abstand des Röntgenrohres bzw. der Augen vom Fluoreszenzschirm MM mit e bezeichnet wird; wenn ferner die Dicke der Gitterstäbe bzw. die Größe der Zwischenräume gleich a und der Abstand des Gitters vom Fluoreszenzschirm d ist, so ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Dreiecke:

$$b:c = a:d. \qquad (6)$$

In diesem Fall wird immer nur der richtige Bildstreifen abgebildet und dem betreffenden Auge sichtbar gemacht, während der falsche abgeblendet wird.

Lippmann in Paris hat ebenfalls eine stereoskopische Betrachtungsmethode vorgeschlagen, die nur für Diapositive in Frage kommt. Er wollte gewissermaßen die Insektenaugen nachbilden und führte das in der Weise aus, daß er ein Mosaik von sehr vielen kleinen Linsen (von etwa der Größe der früher auf den Jahrmärkten viel verkauften in Federhaltern und dgl. angebrachten Stanhope-Lupen) zusammenstellte. Auf der gemeinschaftlichen Bildebene dieser Linsen wurde das Objekt photographisch abgebildet, und zwar durch zwei Blenden hindurch, die an die Orte gebracht waren, die später die beobachtenden Augen einnehmen sollten. Diese Photographie als Diapositiv hergestellt, muß dann natürlich bei richtiger Betrachtung das räumliche Bild wieder darstellen. Die Ausführung scheiterte begreiflicherweise an der reichlich komplizierten und kostspieligen Herstellung. Sie wurde vereinfacht von Hess in Zürich, der Zylinderlinsen verwendete, die auf eine Zelluloidfolie in Form von senkrechten Streifen aufgepreßt wurden. Solche Bilder waren vor dem Kriege käuflich zu erwerben, scheinen aber jetzt nicht mehr hergestellt zu werden.

Versuche, stereoskopische Bilder zu projizieren, sind auch wiederholt gemacht worden. Hierfür kommen theoretisch nur drei Methoden in Frage, nämlich diejenige der Anaglyphen, der intermittierenden Beleuchtung und des polarisierten Lichtes. In der Praxis dürfte wohl nur die erste Methode Aussicht auf Erfolg haben. Die Anaglyphen liefern sehr gute plastische Bilder, aber selbstverständlich wird der streng natürliche Eindruck nur von einem einzigen Betrachtungsort aus gewonnen werden können, jedoch wird er auch noch nicht zu ungünstig für eine nicht zu kleine Zahl von Beobachtern. Vor einiger Zeit wurden auf verschiedenen Varietébühnen nach dieser Methode Schattenbilder aufgeführt, die einen sehr günstigen Eindruck machten. Der Vorgang war der, daß auf einen durchscheinenden Schirm von hinten her die Schatten von tanzenden Personen von einer roten und einer grünen Lichtquelle geworfen wurden. Die auf dem Schirm sichtbaren grün bzw. rot umrandeten Schattenbilder wurden vom Publikum durch die roten und grünen Brillen betrachtet. Der Eindruck war so, als wenn die Personen vor der Leinwand, ja sogar auf den Köpfen des in den vorderen Reihen sitzenden Publikums tanzten. Natürlich könnte man auch diese Schattenbilder kinematographisch photographieren und projizieren.

Wenn nur schöne naturgetreue Bilder gewünscht werden, so wird man die beiden früher aufgestellten Bedingungen (Objektivbrennweiten gleich Brennweiten der Betrachtungslupen, Objektivabstand gleich Augenabstand) wenigstens annähernd erfüllen. In diesem Falle lassen sich tatsächlich sehr schöne Wirkungen erzielen. Dies gilt nicht nur für Landschaften mit großen Entfernungsunterschieden, bei denen unter Umständen die Gliederung des Terrains überhaupt nur auf diesem Wege sichtbar gemacht werden kann, sondern auch für Gruppenaufnahmen von Menschen und auch sogar für Aufnahmen von Einzelpersonen, die einen viel lebenswahreren Eindruck machen als Einzelaufnahmen. Der Unterschied zwischen Stereoskop- und Einzelaufnahme tritt besonders auffällig hervor, wenn man bei der Betrachtung zuerst das eine Teilbild abdeckt, so daß man nur mit einem Auge sieht, wie bei einer gewöhnlichen Photographie und dann das zweite Bild freigibt. Auch die stereoskopische Wiedergabe von Apparaten, Maschinen und dgl. wirkt infolge des räumlichen Eindrucks viel instruktiver und klarer als eine Einzelaufnahme.

Wenn man den Umstand berücksichtigt, daß der Mensch von der Natur zwei Augen bekommen hat und diese beiden Augen im gewöhnlichen Leben auch benutzt, so ist der Standpunkt der holländischen Regierung, die von dem Erfinder des sogenannten holländischen Fernrohres (Lipperhey) verlangte, daß er dies für den zweiäugigen Gebrauch als Doppelfernrohr herstellte, durchaus begreiflich. Weniger begreiflich ist es, daß nach dem großen Aufschwung, den das stereoskopische Sehen in der Mitte des vorigen Jahrhunderts genommen hat, ein vollkommener Niedergang erfolgt ist, der auch jetzt noch nicht ganz überwunden ist trotz der Einführung der Prismen-Doppelfernrohre und der großen wissenschaftlichen Erfolge, welche die Stereoskopie vor allen Dingen in der Photogrammetrie und den verwandten Gebieten erzielt hat. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die Herstellung der stereoskopischen Bilder bei Amateuren und auch in der Technik viel mehr Aufnahme fände. Neuerdings kommt es schon vereinzelt vor, daß in Katalogen von Instrumenten, besonders geodätischen, Stereoskopbilder enthalten sind (Firma Hildebrand, Freiberg). Der Aufnahmeapparat muß entweder eine Doppelkamera sein, so daß beide Aufnahmen gleichzeitig gemacht werden können, was bei bewegten Objekten unbedingt erforderlich ist; oder die beiden Aufnahmen müssen nacheinander von verschiedenen Standpunkten aus gemacht werden. Wenn beide Aufnahmen mit einer Doppelkamera auf eine Platte gemacht werden, so müssen die Bilder für die Betrachtung im Stereoskop auseinander geschnitten und vertauscht werden, damit der richtige stereoskopische und nicht ein pseudoskopischer Eindruck entsteht.

Wenn eine sehr genaue Betrachtung des Objektes gewünscht wird, so wird zur Unterstützung der Augen sowohl die Vergrößerung, als auch die Plastik, also insgesamt die totale Plastik gesteigert. Zum Beispiel sind im Kriege Geländeaufnahmen vom Flugzeug aus mit sehr großer Basis aufgenommen, indem der Flieger die Belichtungen zeitlich nacheinander vornahm, so daß die in der Zwischenzeit durchflogene Strecke als Aufnahmebasis diente. Ganz gewaltige Steigerungen des stereoskopischen Effektes erreichte Prof. Max Wolf in Heidelberg, indem er den Sternenhimmel zu verschiedenen Zeiten aufnahm, und so die von der Erde auf ihrer Bahn zurückgelegte Strecke als Basis benutzte, so daß auf diese Weise der Entfernungsunterschied der Planeten gegenüber den Fixsternen und die runde Gestalt des Mondes sehr deutlich sichtbar gemacht wurden.

Für Meßzwecke wird natürlich immer eine Steigerung der totalen Plastik zur Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit angewandt. So hat z. B. die Firma Goerz in Berlin-Friedenau Instrumente geliefert, mit Hilfe derer die Flugbahn von Geschossen aufgenommen wird. Durch zwei Apparate, die in einem gewissen gegenseitigen Abstand unter der Flugbahn, senkrecht zu dieser aufgestellt waren, macht man stereoskopische Aufnahmen in verschiedenen Abständen vom Geschütz, so daß man beliebig viele Punkte der Flugbahn erhält. Das Geschoß ist mit einem Leuchtzünder versehen. Die zusammengehörigen Bilder können einzeln oder stereoskopisch ausgemessen werden. Auch für topographische Zwecke wird die Stereophotographie seit langer Zeit benutzt, und zwar nicht nur durch Aufnahmen von der Erde aus, sondern neuerdings auch durch Aufnahmen vom Flugzeug aus. Apparate hierfür liefern die Firmen Zeiß nach Angaben von Orel und Heyde nach Angaben von Prof. Hugershof; neuerdings ist auch die Firma Goerz in Berlin-Friedenau damit beschäftigt, nach Angaben des Kapitäns a. D. Boykow, dessen Verfahren besondere Vorteile verspricht, solche Instrumente zu konstruieren und auszuführen.

Bei den Doppelfernrohren wird gewissermaßen die Wirkung des Aufnahmeapparates und des Stereoskopes kombiniert. Das in der Bildebene des Fernrohres von den Objektiven entworfene Doppelbild wird nicht erst durch den photographisch-chemischen Prozeß fixiert und in einem besonderen Apparat (Stereoskop) betrachtet, sondern es wird direkt durch die Okulare beobachtet. Freilich kann man in diesem Fall das Bild nur so lange betrachten, wie es sich vor dem Instrument befindet, während man bei der stereoskopischen Photographie Bilder erhält, welche beliebig oft unabhängig von Zeit und Ort beobachtet oder ausgemessen werden können. Will man auch noch die spezifische Plastik der Fernrohrbilder steigern, so geschieht dies durch Einschalten eines Helmholtzschen Telestereoskopes. Auf diese Weise erhält man natürlich ein wesentlich gesteigertes Entfernungsunterscheidungsvermögen, das freilich kein naturgetreues Bild des Objektes gibt, sondern eine Kulissenwirkung aufweist. Für die meisten Zwecke ist dies unschädlich und die Steigerung der totalen Plastik wertvoll. Im Theater dagegen ist es nicht sehr angenehm, die schon vorhandenen Kulissen noch mit gesteigerter Deutlichkeit wahrnehmen zu können, daher werden für diese Zwecke auch Doppelfernrohre mit verringerter spezifischer Plastik hergestellt, bei denen also der Abstand der Objektive kleiner ist als der Okularabstand.

Stereoskopische Fernrohre mit gesteigerter totaler Plastik werden, seitdem die Fabrikation

der von Porro vor ca. 70 Jahren erfundenen Prismenfernrohre wieder aufgenommen worden ist, in großen Mengen für die bessere räumliche Beobachtung verwendet. Die größten Abnehmer für solche Instrumente sind die militärischen Behörden, die nicht nur kleine Handfernrohre, bei denen der Objektivabstand, also die spezifische Plastik, nur um etwa 80 bis 100 Proz. gesteigert ist, sondern auch Doppelfernrohre mit ganz erheblich gesteigerter spezifischer Plastik verwenden. Diese letzteren Fernrohre sind entweder so eingerichtet, daß sie für den Transport und für die Beobachtung hinter Deckungen zusammengeklappt werden können (Scherenfernrohre) oder sie sind besonders bei größerer Länge in starrer Form (Stangenfernrohre) ausgeführt. Die Scherenfernrohre haben eine Basis bis zu 250 mm, so daß sich eine spezifische Plastik von 38 ergibt. Bei Stangenfernrohren ist die Basis schon bis zu $3^1/_2$ m gesteigert, so daß die spezifische Plastik bis zu ca. 540 erhöht wird.

Die Stangenfernrohre sind auch so ausgebildet worden, daß sie zu Meßzwecken verwendet werden können, also als stereoskopische Entfernungsmesser (H. de Grousilliers, A. Miethe, Abbe, Pulfrich). Zu diesem Zweck werden in den beiden Bildebenen Meßmarken angebracht. Man unterscheidet zwei Arten von stereoskopischen Entfernungsmessern, und zwar solche mit fester Skala und solche mit wandernder Marke. Bei Benutzung der festen Skala ist überhaupt kein Einstellungsmechanismus erforderlich, sondern in den beiden Gesichtsfeldern ist eine große Anzahl von Meßmarken angebracht, die paarweise einander so zugeordnet sind, daß sie im Raumbild in verschiedenen bekannten Entfernungen zu liegen scheinen. Mit diesen Raummarken wird bei der Messung das räumliche Zielbild verglichen und so die Entfernung festgestellt. — Bei der wandernden Marke wird nur eine Meßmarke (evtl. zur Steigerung des räumlichen Effektes in Begleitung von einigen in anderen Entfernungen liegenden Nebenmarken) benutzt. Die scheinbare Entfernung dieser Meßmarke wird mit der scheinbaren Entfernung des Zieles verglichen und in Übereinstimmung gebracht. Die hierzu nötige Verstellung einer besonderen Vorrichtung dient zugleich als Maß für die zu messende Entfernung. Zu diesem Zweck muß die parallaktische Verschiebung der beiden Teilbilder des Zieles, gleich derjenigen der beiden Markenteilbilder gemacht werden. (Vgl. Gleichung 5, Seite 337). Ob man zu diesem Zweck die Parallaxe des Zieles oder diejenige der Marke verändert, ist im Prinzip gleichgültig. Ausgeführt sind beide Hilfsmittel, benutzt wird in der letzten Zeit fast ausschließlich die Verschiebung des einen Teilbildes des Zieles. In diesem Fall wandert also nicht die Marke, sondern das Landschaftsbild in der Tiefenrichtung. Trotzdem hat der Beobachter, wenn er nach feststehenden Objekten mißt, den Eindruck, als ob die Marke wandert, weil sich der umgekehrte Vorgang zu schwer mit dem natürlichen Menschenverstand vereinigen läßt.

Die häufigere Benutzung von stereoskopischen Entfernungsmessern macht deswegen Schwierigkeiten, weil es merkwürdigerweise viele Menschen gibt, die nicht, oder wenigstens nicht genügend gut, stereoskopisch sehen können. Dieses ist besonders störend für die Verwendung des Instrumentes für militärische Zwecke. Für wissenschaftliche oder technische Messungen können jederzeit ohne Schwierigkeit die geeigneten Meßleute ausgesucht werden. Für manche Zwecke ist überhaupt der stereoskopische Entfernungsmesser der einzige, der eine genügende Genauigkeit gibt, z. B. zum Messen von Wolkenhöhen. So wenig scharf definierte Objekte wie die Wolken lassen sich mit einem anderen Instrument bei weitem nicht mit so großer Genauigkeit messen.

Auch für die Mikroskopie wird das stereoskopische Sehen benutzt. Bei kleinen Vergrößerungen werden zwei getrennte Mikroskope, die in diesem Fall schräge zueinander gestellt sind, so daß die Achsen entsprechend dem natürlichen Sehen auf denselben nahen Objektpunkt gerichtet sind, verwendet. Bei starken Vergrößerungen, bei denen die beiden Mikroskope sich gegenseitig stören würden, wird nur ein Objektiv benutzt, dessen Strahlenbündel auf optischem Wege in zwei Okulare geleitet werden. Auch in diesem Falle sind die Achsen der austretenden Strahlenbündel gegeneinander geneigt, und zwar so wie es die Augen sind, wenn sie auf ein, in der deutlichen Sehweite liegendes Objekt (250 mm) gerichtet sind. Trotz der sehr kleinen Basis (Abstand der Mikroskopobjektive, bzw. der beiden Hälften des Objektives) erhält man einen räumlichen Eindruck des Objektes, der für die Beobachtung sehr wertvoll ist.

Eine sehr eigenartige Anwendung des binokularen Sehens hat neuerdings C. Pulfrich (Firma Zeiß) vorgeschlagen und ausgearbeitet. Wenn die beiden Teilbilder aus irgendeinem Grunde ungleiche Helligkeiten haben und schnell vor den Augen hin und her bewegt werden, dann ändert das Raumbild seine scheinbare Entfernung, auch wenn die gegenseitige parallaktische Verschiebung der beiden Teilbilder unverändert bleibt. Dieses liegt daran, daß die Schnelligkeit, mit der jedes Teilbild dem Gehirn übermittelt wird, von der Helligkeit abhängt.

Infolgedessen kann bei bewegten Stereoskopbildern der Wert der parallaktischen Verschiebung verändert erscheinen. Diese experimentell festgestellte Tatsache hat **Pulfrich** für photometrische Messungen nutzbar gemacht. Die Helligkeit der beiden Teilbilder wird bei der photometrischen Messung so reguliert, daß das Raumbild in unveränderlicher Entfernung erscheint, wenn die Teilbilder in dem Betrachtungsapparat gleichzeitig hin und her bewegt werden. Hiermit lassen sich also auch verschiedenfarbige Lichtquellen miteinander vergleichen, was bisher immer die größten Schwierigkeiten machte.

Literaturverzeichnis.

1) W. Berndt, Das Stereoskop als Hilfsmittel der Biontologie. Naturw. Wochenschr. **9**, 1—10, 1910.
2) A. Byk, Über G. Lippmanns Reliefphotographie. Phys. Zeitschr. **10**, 326—27, 1909.
3) S. Czapski, Über neue Arten von Fernrohren, insbesondere für den Handgebrauch. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleißes 1895, S. 39—76.
4) P. H. Eykman, Stereoröntgenographie. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **13**, 355—91, 1909.
5) —, Die Symphanometrie in der Parallaxaufnahme. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 195, 1911.
6) —, Der Symphanator. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **19**, 155, 1912.
7) Alexander Gleichen, Über die Messung des stereoskopischen Sehvermögens. D. Mech. **14**, 231—34, 1906.
8) —, Die Grundgesetze der naturgetreuen photographischen Abbildung. W. Knapp. Halle 1910.
9) Otto v. Gruber, Der Stereophanograph der Firma Carl Zeiß in Jena. Zeitschr. f. Instr. **43**, 1—17, 1923.
10) A. Hasselwander, Beiträge zur Methodik der Röntgenographie. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **24**, 345—68, 580—91, 1916/17.
11) Th. Hartwig, Das Stereoskop und seine Anwendungen. B. G. Teubner. Leipzig 1907.
12) L. Heine, Über stereoskopische Messung. v. Graefes Arch. f. Ophthalm. **55**, 285, 1903.
13) E. Hering, Vom binokularen Tiefensehen. W. Engelmann, Leipzig 1865.
14) R. Heß, Direkt wirkende Stereoskopbilder. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 33—38, 1914.
15) Franz Bruno Hoffmann, Die Lehre vom Raumsinn des Auges. Springer. Berlin 1920.
16) Andreas von Huberth, Stereophotogrammetrische Aufnahmen der Geschoßflugbahn. Art. Monatsh. 1915, S. 60—69.
17) R. Hugershoff u. H. Cranz, Grundlagen der Photogrammetrie aus Luftfahrzeugen. K. Wittwer. Stuttgart 1919.
18) Fr. E. Ives, The parallax stereogram. Phot. Journ. **42**, 204—5, 1902.
19) O. Körner, Raumbilder von optischen Geräten. Centr. Ztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 221, 1924.
20) F. F. Krusius, Über zweiäugig und einäugig erzeugte Tiefeneindrücke und über Verwertung einäugig gewonnener Tiefeneindrücke zu einer vergleichenden Entfernungsmessung. Arch. f. Augenheilkunde. **62**, 340, 1909.
21) F. Paul Liesegang, Über die Anwendung zeitlich verschiedener Aufnahmen bewegter Szenen als Teilbilder für das Stereoskop. Centr. Ztg. f. Opt. u. Mech. **39**, 306—8, 1918.
22) G. Lippmann, Über seine direkt wirkenden Stereoskopbilder. D. photogr. Ind. 1908, S. 314, 432—33.
23) E. Mach, Wozu hat der Mensch zwei Augen? J. A. Barth. Leipzig 1903.
24) C. Pulfrich, Über die von der Firma C. Zeiß in Jena hergestellten stereoskopischen Entfernungsmesser. Phys. Zeitschr. **1**, 98—104, 1899.
25) —, Über einige stereoskopische Versuche. Zeitschr. f. Instr. **21**, 221, 1901.
26) —, Über eine Prüfungstafel für stereoskopisches Sehen. Zeitschr. f. Instr. **21**, 249—60, 1901.
27) —, Stereoskopisches Sehen und Messen. G. Fischer. Jena 1911.
28) —, Die Stereoskopie im Dienste der isochromen und heterochromen Photometrie. D. Naturw. **10**, 553—564, 596—601, 714—22, 735—43, 751—61, 1922.
29) —, Das Stereo-Spektral-Photometer. Zeitschr. f. Instr. **42**, 56—57, 1922.
30) —, Die Stereoskopie im Dienste der Photometrie und Pyrometrie. J. Springer. Berlin 1923.
31) M. v. Rohr, Die Theorie des Doppelveranten, eines Instrumentes zur korrekten Betrachtung von Stereogrammen und Paaren identischer Bilder. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 9—10, 1904.
32) —, Abhandlungen zur Geschichte des Stereoskopes. W. Engelmann. Leipzig 1908.
33) —, Über die Würdigung des Augendrehpunktes und seine Berücksichtigung in der konstruktiven Optik. Zeitschr. f. Instr. **31**, 380—86, 1911.
34) —, Die binokularen Instrumente. J. Springer. Berlin 1920.
35) H. Schulz, Das Sehen. Eine Einführung in die physiologische Optik. F. Enke. Stuttgart 1920.
36) Paul Seliger, Die stereoskopische Meßmethode in der Praxis. J. Springer. Berlin 1911.
37) F. Stolze, Die Stereoskopie und das Stereoskop in Theorie und Praxis. Neu bearbeitet von J. Rheden. W. Knapp. Halle 1923.
38) W. Trendelenburg, Stereoskopische Raummessung an Röntgenaufnahmen. J. Springer. Berlin 1917.

(Eingegangen 18. März 1925.)

BESPRECHUNGEN.

J. Wiesent, Die Elektrizität auf Grund der jüngsten Forschungsergebnisse. Gr. 8°. VIII u. 194 S. mit 167 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1924. Geh. M. 4.—.

Dieses kleine Lehrbuch stellt insofern etwas Neuartiges dar, als die Frage nach dem Wesen der Elektrizität hier ganz im Vordergrund steht und nicht wie in herkömmlichen Lehrbüchern anhangsweise erörtert wird. Soweit es die gemeinverständliche Fassung des Ganzen zuläßt, werden dem Leser auf Grund der modernen Forschungsergebnisse der Elektronenphysik alle wichtigen Erscheinungen der Elektrizitätslehre gedeutet.

Gleich als Einleitung erörtert der Verf. Elektrolyse, Elektrizitätsdurchgang durch Gase und metallische Leiter. Es folgt die Elektrostatik mit gebührender Berücksichtigung der häufig in Lehrbüchern nebensächlich behandelten Erscheinungen wie Pyro-, Piezo-, Kontaktelektrizität, Johnson-Rahbeck-Phänomen. Dann

wird das Gebiet der strömenden Elektrizität betrachtet, bemerkenswerterweise findet man hier auch Paragraphen über Endosmose und Kataphorese. Zum Schluß folgen Kapitel über Radioaktivität, Röntgenspektroskopie, Atombau und Quantentheorie, Elektro- und Magnetooptik und Photoelektrizität. Als Anhang ist eine Übersicht über einige wichtige Meßmethoden angegliedert.

Das Büchlein wird besonders dem Anfänger, der jedoch schon mit den Grundbegriffen der Physik vertraut ist, ein tieferes Eindringen in die Elektrizitätslehre vermitteln. O. Klemperer.

H. Zlamal, Das Verhältnis der Einsteinschen Relativitätstheorie zur exakten Naturforschung. 1. Heft: Die phänomenalistische und die sophistische Auffassung und Bedeutung der Relativitätstheorie. Gr. 8⁰. VIII u. 49 S. Mit Fig. Wien und Leipzig, W. Braumüller. 1924. M. 3.50.

Was der Verfasser unter metaphysischem, mathematisch-physischem und psychologischem Phänomenalismus versteht, ist mir nicht ganz klar geworden. Seine Auffassung der speziellen Relativitätstheorie (auf sie allein bezieht sich dieses Heft) läßt sich aber auch ohne diese Begriffe sagen und beurteilen. Er deutet die relative Gleichzeitigkeit als subjektive Gleichzeitigkeit, indem er definiert, daß zwei Ereignisse subjektiv gleichzeitig sind, wenn die von ihnen ausgehenden Lichtstrahlen absolut gleichzeitig in unser Auge eintreffen bzw. ins Bewußtsein gelangen. Wenn sich nun eine Uhr vom Beobachter entfernt, so treffen ihre Strahlen immer später ein und die Uhr geht scheinbar immer mehr nach. Entsprechend wird die Verkürzung der Länge aufgefaßt.

Der Verfasser hat nicht gesehen, daß diese Deutungen im Widerspruch zur Lorentz-Transformation stehen. Nach der Lorentz-Transformation sind z. B. in dem bewegten System alle Uhren in derselben, zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene synchron. Nach dem Verfasser sind aber nur solche Uhren derselben Ebene synchron, die auf demselben Kreise um den Punkt liegen, wo die in die Bewegungsrichtung fallende Achse des Beobachters diese Ebene schneidet. Nach der Lorentz-Transformation hat die Längenverkürzung ein Maximum, wenn die Länge sich senkrecht zur Sehrichtung bewegt, und ist Null, wenn sie in der Sehrichtung liegt. Nach dem Verfasser ist es gerade umgekehrt.

Daß seine Deutungen im Grunde gar nichts mit Erkenntnistheorie, Metaphysik und Psychologie zu tun haben, ist dem Verfasser ebenfalls entgangen. Aloys Müller.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Erlangen Dr. Ferdinand Henrich zum ord. Professor der Chemie ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Gustav Herglotz in gleicher Eigenschaft an der Universität Göttingen, der Professor an der Maschinenbauschule in Eßlingen Dr. Ing. Paul Werkmeister zum ord. Professor für Geodäsie an der Technischen Hochschule Dresden (als Nachfolger des in den Ruhestand getretenen Geh. Hofrat Professor Bernhard Pattenhausen), der Privatdozent an der Universität Berlin und Hauptobservator am Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam Dr. Arnold Kohlschütter zum nichtbeamteten a. o. Professor für Astronomie an derselben Universität, der a. o. Professor an der Universität Graz Dr. Viktor F. Heß zum ord. Professor für Experimentalphysik an derselben Universität, der ass. Professor der Chemie an der Universität von North Dakota H. C. Trimble zum ass. Professor der Biochemie an der Harvard Medical School.

Berufen: Der ord. Professor an der Universität Freiburg Dr. Heinrich Wieland zum ord. Professor für Chemie an der Universität München, der a. o. Professor der Chemie an der Universität München Dr. Kasimir Fajans zum ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Freiburg in Baden (als Nachfolger von Professor Dr. Georg Meyer).

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für technische Physik und Ballistik an der Technischen Hochschule Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Carl Cranz.

Ehrung: Professor Dr. Kasimir Fajans zum korrespondierenden Mitglied der Russischen Akademie der Wissenschaften.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Geheimer Rat Dr. Carl Neumann.

Angebote.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 9. | 1. Mai 1925. Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über ultraviolette Absorptionsbanden des Sauerstoffs in ihrer Temperaturabhängigkeit und über ein kurzwelliges Jodspektrum.

Von Chr. Füchtbauer u. E. Holm.

a) Sauerstoffbanden.

Durch Arbeiten Schumanns u. a. waren ultraviolette Sauerstoffbanden unterhalb 2000 A.E. bekannt. Gelegentlich der Untersuchung der Absorption des in Atome dissoziierten Jodes beobachteten wir, daß man durch Erhitzen auch oberhalb 2000 A.E. Absorptionsbanden des Sauerstoffs erhält[1]), und zwar waren dieselben auf unseren Platten gut aufgelöst (etwa mit Ausnahme der ersten 2 oder 3 Linien an der Kante).

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war folgende. Eine große Kapazität von etwa 153000 cm, die aus Glasplatten mit Aluminiumzwischenlage hergestellt war und in Öl lag, entlud sich durch eine Zinkfunkenstrecke. Der Kondensator wurde durch einen Resonanzinduktor der Firma Hans Boas aufgeladen, dessen Primärspule von Wechselstrom durchflossen war, und zwar fand die Resonanz bei etwa 70 Perioden statt. Natürlich mußte man zur Erreichung guten Löschens des Funkens den Kondensator so anordnen, daß die Zuleitungen zur Funkenstrecke möglichst kurz wurden und daher eine recht kleine Selbstinduktion hatten. Der Zinkfunke wurde durch Quarzflußspatachromate in ein im elektrischen Ofen liegendes Quarzrohr abgebildet und von da auf den Spalt des Spektrographen. Dieser im Institut gebaute Quarzspektrograph war mit zwei Zeißschen 2-linsigen Quarzobjektiven und einem Cornuprisma ausgerüstet und gab sehr scharfe Linien. Man erhielt auf diese Weise eine Dispersion von etwa 2,7—3 A.E. pro mm auf der schiefgestellten Platte, deren günstigste Neigung sorgfältig ausprobiert wurde. Die Platten stellten wir nach Schumanns Rezept her.

Das Quarzrohr war mit Quarzplatten verschlossen und wurde mit Sauerstoff von etwas über Atmosphärendruck gefüllt. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt, wobei das U-Rohr an der Wasserstoffseite noch eine Spülelektrode besaß; der an dieser entwickelte Sauerstoff spült den Wasserstoff weg und hindert ihn, durch Diffusion nach der Seite des verwendeten Sauerstoffs zu gelangen. Dieser wurde sorgfältig mit Phosphorsäure getrocknet und hatte immer einen kleinen Überdruck, so daß selbst dann keine Verunreinigung durch Luft hätte erfolgen können, wenn eine kleine Undichtigkeit entstanden wäre. Um jede Verunreinigung, etwa durch die heiße Gefäßwand, auszuschließen, wurde der Sauerstoff dauernd in ganz langsamem Strom durch das Absorptionsrohr, das aus dem 60 cm langen Ofen beiderseits etwas herausragte, durchgeleitet.

1) Vgl. unsere kurze Notiz, Zeitschr. f. Phys. **29**, 367, 1924.

Ergebnisse.

Da die Banden mit so gereinigtem Sauerstoff stärker kamen, als bei der nämlichen Temperatur mit feuchter Luft, beweisen die Versuche zunächst, daß die temperaturempfindlichen Banden nicht dem Wasserdampf oder etwa einer Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff, sondern dem reinen Sauerstoff angehören.

Temperatureinfluß.

Die Absorptionsbanden wurden nun bei Temperaturen von 400^0 bis 1050^0 photographiert, und zwar zunächst in einem Bereich von etwa 2000 bis 2200 A.E. Es zeigte sich, daß sie an allen Stellen dieses Spektrums bei zunehmender Temperatur rasch an Intensität gewinnen, und daß dabei Banden von immer größerer Wellenlänge auftauchen. Diese Beobachtungen deuteten wir in folgender Weise. Von den drei bei der Absorption gleichzeitig verlaufenden Vorgängen, nämlich Elektronensprung, Änderung der Oszillation der Atome und Änderung der Rotation des Moleküls, brauchen wir hier nur den zweiten näher ins Auge zu fassen. Der Elektronensprung liefert ja den Hauptbestandteil zur Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand und ist dem ganzen Bandensystem gemeinsam, kann also beim Vergleich der einzelnen Banden miteinander unberücksichtigt bleiben. Ferner spielt die Rotation bei dieser Betrachtung keine Rolle, wenn wir die ganzen Banden miteinander vergleichen, oder genauer gesagt, wenn wir immer Linien der nämlichen Rotationsquantenzahl aus den verschiedenen Banden nebeneinander halten. Daher haben wir nur den Sprung der Oszillationsenergie zu betrachten, der ja die einzelnen Banden voneinander unterscheidet. Die Temperatur des Gases kann nur den Anfangszustand der Absorption beeinflussen. Nun sind im statistischen Gleichgewicht Moleküle mit Oszillation bei Zimmertemperatur noch äußerst selten, bei steigender Temperatur wächst ihre Zahl. Zunächst tritt der einquantige, dann allmählich auch die höherquantigen Oszillationszustände bei so vielen Molekülen auf, daß sie sich bei der Empfindlichkeit des Absorptionsversuchs als Ausgangszustände geltend machen. Um nun zu sehen, nach welcher Seite des Spektrums zu diese den höheren Anfangszuständen der Oszillation entsprechenden Banden liegen müssen, fassen wir einmal Banden mit dem nämlichen Endzustand, aber verschiedenen Anfangszuständen des Absorptionsvorganges ins Auge. Dann ist offenbar von einem höherquantigen (energiereicheren) Anfangszustand bis zu diesem bestimmten Endniveau nur noch ein kleinerer Energiesprung nötig, also erscheint eine Bande mit kleinerer Schwingungszahl, als wenn wir vom niedrigeren Niveau ausgehen. Somit erklärt sich das Auftreten von langwelligeren Bandenlinien bei steigender Temperatur durch die Zunahme der Moleküle mit höherer Oszillation, also durch einen Umstand, der auch die Zunahme der spezifischen Wärme des Gases mit steigender Temperatur bewirkt.

Natürlich müssen alle, auch die kurzwelligeren, Banden im oben erwähnten Gebiet, wie beobachtet, beim Erhitzen dauernd an Intensität zunehmen, weil in diesem Gebiet nur Kanten mit einem Null übertreffenden Anfangsquantum der Oszillation liegen; diese haben noch sehr viel zu gewinnen, da der Nullzustand bei solchen Temperaturen noch weitaus der häufigste ist.

Die von uns am Sauerstoff untersuchten Temperatureinflüsse müssen sich ganz allgemein bei Absorptionsbanden geltend machen. Auch die an vielen Flüssigkeiten und festen Körpern beobachtete Tatsache, daß die Absorptionsgebiete beim Erhitzen nach längeren Wellen rücken, wird wohl damit etwas zu tun haben.

Ausmessung der Banden.

Die Bandenlinien des untersuchten Gebietes wurden mit einem Zeißschen Komparator gemessen. Als Meßmarke wurde eine scharfe Zinklinie benutzt. Diese Zinklinie wurde dann ohne die Absorptionslinien, welche das Bild verwirrt hätten, in das Spektrum eines Kupferfunkens hineinphotographiert, der nach Eders Vorschrift erzeugt war (Induktorium, Kapazität, Selbstinduktion). Und zwar wurden nach jeder zur Ausmessung bestimmten Aufnahme sofort Zinklinie und Kupferlinien auf die nämliche Platte gebracht, um von einer etwaigen kleinen Änderung der Dispersion des Apparates ganz sicher unabhängig zu sein. Die Werte dieser Kupfernormalen wurden einer Arbeit von Eder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **123** (IIa), 622, 1914, entnommen. Sie wurden auf Vakuum reduziert. Die Schwingungszahlen der Bandenlinien, die so mittelst einer Interpolationsformel berechnet wurden, sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Kantenschema.

Man erkennt zwar Andeutungen von Banden, doch laufen die Linien mehrerer Banden im obigen Gebiet derartig durcheinander, daß der typische Eindruck nicht entsteht. Herr Kratzer war so freundlich, die theoretische Bearbeitung des Materials zu übernehmen. Es gelang ihm, die meisten gemessenen Linien in Serien ein-

Tabelle I. Wellenzahlen der Bandenkanten von Sauerstoff.

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	n'
0	50 724	51 367	51 984	52 575	53 136	53 667	54 166	54 626	
1				51 018	51 583	52 113	52 613		
2									
3				47 965	48 528	49 062	49 557		
4				46 480	47 043	47 578	48 072		
5				45 011	45 578	46 114			
n									

n ist die Oszillationsquantenzahl des Anfangszustandes der Absorption, n' diejenige des Endzustandes. Die letzte gemessene Kante hat die Wellenlänge 1830,6 A.E.

zuordnen. Durch Methoden, die später im einzelnen beschrieben und an Beispielen erläutert werden sollen, konnte er in sämtlichen Banden die Linien, die zur nämlichen Rotationsquantenzahl gehören, festlegen. Deshalb würden wir am genauesten die einzelnen Banden durch je eine dieser korrespondierenden Linien charakterisieren. Wir ziehen es aber trotzdem vor, in der nachfolgenden Tabelle die Kanten anzugeben. Bei deren Wellenzahlen ist die letzte Ziffer unsicher.

In der Tabelle I bedeutet n die Oszillationsquantenzahl des Anfangszustandes der Absorption (also des natürlichen Zustandes im unerregten Sauerstoff), n' diejenige des Endzustandes der Absorption. In das Kantenschema konnten auch die schon von E. und L. Bloch (Comptes Rendus **158**, 1161, 1914) und von J. Duclaux und P. Jeantet (Comptes Rendus **173**, 581, 1921) gefundenen Banden, die an Sauerstoff bei Zimmertemperatur gemessen sind, eingeordnet werden. Sie stehen in den Zeilen $n = 0$ und $n = 1$. Um nun auch in diesem Gebiet unter 2000 A.E. wenigstens die Kanten selbst nachzuprüfen, benutzten wir einen kleinen Quarzspektrographen, dessen Brennweite hier 15 cm betrug. Als kontinuierliche Lichtquelle, welche in diesem Fall ohne Abbildung vor den Spalt gebracht wurde, diente die nämliche Röhre, die wir auch für das Linienspektrum des Jodes benutzten. Der mit Innenelektroden erregte Joddampf gab ein ziemlich starkes kontinuierliches Spektrum, wobei die wenig zahlreichen Linien nicht störten[1]). Für die Absorption kam also bei unseren Versuchen unter 2000 A.E. der in der Luftstrecke von etwa 60 cm Länge, die im Spektrographen durchlaufen wurde, enthaltene Sauerstoff von Zimmertemperatur in Betracht. Die Wellenlängen bezogen wir wiederum auf Eders Kupferlinien und benutzten wie Eder die für die geringen Lücken durchaus genügende Interpolationsformel $\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{s - s_0}$, wo s die gemessenen Abstände auf der Platte sind. Im Gebiet von 1880 bis 1820 benutzten wir die Eisenlinien von Millikan als Standards. Unter 1820 A.E. konnte nicht beobachtet werden, doch hoffen wir, mit anderen Mitteln die Aufnahmen bis zu noch kürzeren Wellenlängen ausdehnen zu können. Auf diese Weise bestätigten wir fast alle von den französischen Forschern gefundenen Banden und konnten noch zwei neue kurzwelligere messen, mit den Kanten $\nu = 54\,166$ und $54\,626$. In diesem Gebiet sind (im Gegensatz zu den durch Erhitzen zugänglich gemachten langwelligeren) die einzelnen nach Rot abschattierten Banden gut voneinander getrennt und deshalb sofort erkennbar.

Zur Tabelle I bemerken wir, daß streng genommen nur die Differenzen der Quantenzahlen ganz sicher durch das Experiment gegeben sind, d. h. zu den n und n' könnte noch eine (sehr kleine) ganze Zahl hinzukommen; indes scheint es wahrscheinlich, daß die 1. Zeile wirklich $n = 0$ enthält. Die richtige Anordnung des Kantenschemas wird gewährleistet durch die Forderung, daß die Differenzen zwischen je zwei untereinander stehenden Zahlen zweier Horizontalreihen von n' unabhängig sein müssen; ebenso müssen die Differenzen nebeneinander stehender (also gleichem n zugehöriger) Glieder zweier Vertikalspalten von n unabhängig sein. Beides ist durchaus innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Betrachten wir z. B. die Zeilen $n = 3$ und $n = 4$, so sind die fraglichen Differenzen 1485, 1485, 1484 und 1485; oder z. B. die Kolumnen $n' = 4$ und $n' = 5$, so sind die Differenzen je zwei nebeneinander stehender Zahlen 531, 530, 534, 535, 536, wobei die beiden ersten in dem mit dem kleineren Apparat gemessenen Gebiet unter 2000 A.E. liegen.

Nachdem die Banden so durch Herrn Kratzer eingeordnet sind, kann man nun die Temperaturabhängigkeit mehr im einzelnen verfolgen und zeigen, daß die oben gegebene Deutung

1) Wie wir aus der kürzlich erschienenen Festschrift des Physikal. Vereins Frankfurt ersehen, benutzte auch Gerlach zur Erzeugung kontinuierlichen Lichtes Jodröhrchen, allerdings von anderer Form und mit Außenelektroden.

richtig war. Bei Zimmertemperatur erhalten wir mit der kurzen Luftstrecke nur die Banden der Zeile $n = 0$. Da von einer darüberliegenden Zeile, die besonders stark hätte sein müssen, nichts gefunden wurde, entsprechen die Banden dieser Zeile $n = 0$ wahrscheinlich wirklich der Oszillation 0, die beim Sauerstoff bei Zimmertemperatur weit überwiegen muß. Die Kanten $n = 1$ sind von den französischen Forschern mit langen Sauerstoffwegen erhalten worden, entsprechend dem seltenen Vorkommen von $n = 1$ in nichterhitztem Sauerstoff. Das Gebiet der für die Zeile $n = 2$ günstigen Temperaturen haben wir aus rein zufälligen Gründen bisher nicht untersucht. Die französischen Forscher, die bei Zimmertemperatur arbeiteten, konnten dies natürlich nicht bekommen. Mit $n = 3$ betreten wir das von uns hauptsächlich untersuchte Gebiet. Während die Bandenlinien der Zeile $n = 3$ in einer Aufnahme bei 440^0 schon deutlich bis sehr stark auftreten, wurden diejenigen der Zeile $n = 4$ erst bei 500 bis 600^0 und die der Zeile $n = 5$ erst bei etwa 700^0 entsprechend stark erhalten. Natürlich hätten beliebig mehr Banden durch noch stärkeres Erhitzen[1]) herausgebracht werden können, doch schien das vorläufig kein Interesse mehr zu bieten, da ja obiges Material reichlich zur Klarstellung des Sachverhaltes genügt.

Auch ein und dieselbe Aufnahme (also der Vergleich je zweier Banden bei der nämlichen Temperatur) zeigt die vermuteten Eigenschaften. Z. B. ist die Bande 48528 stärker als 47578, d. h. der Übergang $3 \rightarrow 4$ ist häufiger als $4 \rightarrow 5$, weil eben der niedrigere Anfangszustand 3 der häufigere ist. Ebenso ist 48528 stärker als 47043, d. h. der Übergang $3 \rightarrow 4$ ist auch häufiger als $4 \rightarrow 4$.

Zur weiteren Verfolgung veranlassen uns besonders die merkwürdigen Intensitätsbeziehungen der Zeile $n = 0$. Diese Banden, die mit Ausnahme der ersten alle auf unsern Aufnahmen bei Zimmertemperatur vorhanden sind, nehmen, wie es scheint, nach kurzen Wellen an Intensität zu, also wäre bei gleichem Anfangszustand der Sprung nach der höheren Oszillation in diesem Bereich wahrscheinlicher. Doch möchten wir erst das Photometrieren der Platten und die weitere Fortsetzung der Sache nach kürzeren Wellen abwarten, bevor wir über die Intensitätsbeziehungen berichten.

Schließlich betrachten wir noch die Zahlenwerte der Differenzen. Ist ν_0 die Wellenzahl der Grundschwingung im Anfangszustand, ν'_0 diejenige im Endzustand, so ist $\nu_0 n$ die Wellenzahl des $n$ten Quantenzustandes der Oszillation, also wird ν_0 gefunden als Differenz der Wellenzahlen zweier untereinanderstehenden Horizontalreihen, denn deren n unterscheiden sich ja um Eins. Ebenso finden wir die Grundfrequenz ν_0' des Endzustandes als Differenz der nebeneinanderstehenden Glieder zweier Vertikalkolumnen. Nun fällt es nach Kratzer auf, daß ν_0 und ν_0' so außerordentlich verschieden sind wie in keinem bisher untersuchten Bandenspektrum. ν_0 ist nämlich von der Größenordnung $1500\,\mathrm{cm}^{-1}$, ν_0' von der Größenordnung 500. Der Elektronensprung lockert hier also die gegenseitige Bindung der Atome sehr stark, denn bei der unveränderten Masse der Atome rührt die kleinere Schwingungzahl von schwächerer Bindung her. Diese Lockerung der Bindung muß sich aber auch im Abstand der Gleichgewichtslagen zeigen, um welche die Atome schwingen, d. h. in einer sehr großen Verschiedenheit der Trägheitsmomente J bzw. J' im Anfangs- und Endzustand. In der Tat ergibt sich so aus der starken Verschiedenheit der Größen $\frac{1}{J}$ und $\frac{1}{J'}$, deren Differenz den Abstand der Bandenlinien regelt, ein großer Wert der Differenz $\frac{1}{J} - \frac{1}{J'}$, also ein großer Abstand.

b) Kurzwelliges Linienspektrum des Jodes.

Kürzlich[1]) stellten wir fest, daß die Jodlinie 2062,25, welche Oldenberg als besonders stark aufgefallen war, wirklich eine Absorptionslinie des Jodatoms ist. Wir untersuchten nun das kurzwellige Emissionsspektrum des Jodes unter verschiedenen Bedingungen. Durch eine mit einer Quarzplatte verschlossene Geißlerröhre mit Innenelektroden wurde eine Kapazität von etwa 5000 cm unter Vorschaltung von Selbstinduktion entladen. Ein mit Wechselstrom betriebenes Induktorium diente zum Aufladen der Kapazität. Um die passende Spannung an der Röhre zu erhalten, regelten wir den Joddampfdruck durch die Temperatur. Die Röhre die eine Kapillare von etwa 1,5 mm Weite besaß, wurde in der Längsrichtung, meist ohne Abbildung, nahe vor den Spalt gestellt. Wir erhielten so ein ziemlich kompliziertes Linienspektrum des Jodes. Den über 2000 A.E. gelegenen Teil desselben, den wir mit dem großen Spektrographen von 2180 bis 1990 A.E. photographiert und genau ausgemessen haben, wollen wir an anderer Stelle

1) Vgl. auch v. Wartenberg, Phys. Zeitschr. 11, 1168, 1910. Er beobachtete mit der lichtelektrischen Methode nichtaufgelöste Sauerstoffabsorption noch bis $300\,\mu\mu$ beim Erhitzen auf 1700^0.

1) Chr. Füchtbauer, F. Waibel und E. Holm, Über eine Absorptionslinie des Jodatoms. Zeitschr. f. Phys. **29**, 367, 1924.

mitteilen. In der Tabelle II geben wir nur diejenigen Jodlinien, welche unterhalb 2016 A.E. liegen. Sie wurden mit dem vorhin erwähnten kleinen lichtstarken Quarzspektrographen bei 1/100 mm Spaltweite aufgenommen. Die Dispersion (durchschnittlich 11 A.E. pro mm) war zwar nicht groß, doch waren die Linien auf den Schumannplatten sehr scharf (Breite meist nicht über 2/100 mm), so daß eine genaue Ausmessung möglich war. In der Tabelle geben wir die Wellenlängen, auf Vakuum reduziert, und die natürlich nur ganz roh geschätzten Intensitäten, die durch Ziffern von 1 bis 5 bezeichnet sind. Bei dieser Schätzung muß man aber bedenken, daß bei den letzten Linien die beobachtete Intensität durch die zunehmende Absorption der Luft und auch des Quarzes geschwächt ist.

Tabelle II.

Kurzwellige Jodlinien.

λ	i	λ	i
2016,5	1	1940,5	1
06,7	1	39,8	1
1999,8	1	38,9	4
98,8	1	38,0	2
95,8	1	33,1	3
82,8	4	31,9	3
81,2	4	28,7	1
80,0	2	15,1	4
79,4	4	06,1	3
74,9	1	1897,2	3
73,0	2	95,2	3
72,3	5	82,2	1
65,2	1	76,0	5
61,5	1	74,0	2
57,1	1	68,8	1
54,6	4	62,8	2
44,2	3	44,3	1
41,1	1	30,5	0

Die λ sind auf Vakuum reduzierte Wellenlängen in A.E., i bedeutet die geschätzte Stärke der Linien auf der Platte.

Dieses linienreichere Spektrum erschien, wie bemerkt, bei Verwendung stark kondensierter Entladung, es könnte also ganz oder zum großen Teil ein Funkenspektrum sein. Schickten wir dagegen den vom Induktorium gelieferten Strom direkt, ohne Kondensator, durch die Geißlerröhre, wobei der Joddampfdruck zweckmäßig einige Zehntel mm betrug und die Spannung an der Röhre daher ziemlich gering war, so erhielten wir 4 Jodlinien allein. Es sind dies außer der weit überexponierten Linie 2062,25 A.E. noch die weiteren Linien 1876,0 A.E., 1844,3 A.E. und 1830,5 A.E. Die Linien nehmen an Intensität nach kurzen Wellen zu stark ab. Es sieht so aus, als ob man eine Serie (und zwar die Absorptionsserie) vor sich hätte, deren Glieder sich viel schneller, als das sonst der Fall ist, einer (bei ungefähr 1800 A.E. liegenden) Grenze nähern.

Der Helmholtz-Gesellschaft, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Elektrophysikausschuß möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit auch hier unsern ergebensten Dank abstatten.

Zusammenfassung.

Es wird ein durch Erhitzen erhaltenes ultraviolettes Absorptionsbandenspektrum des Sauerstoffs ausgemessen, das bei steigender Temperatur intensiver wird und sich immer weiter nach längeren Wellen ausdehnt. Dieses Verhalten wird auf Anregung höherer Oszillationen durch Erhitzen zurückgeführt und mit der spezifischen Wärme des Gases in Zusammenhang gebracht.

Andrerseits werden die Kanten der Sauerstoff-Absorptionsbanden bei Zimmertemperatur bis an die Grenze des ohne Vakuumspektrographen zugänglichen Gebietes (bis $\lambda = 1830{,}6$ A.E.) gemessen.

Die Bandenlinien in dem aufgelösten Gebiet werden durch Herrn Kratzer in Serien geordnet, das Kantenschema wird mitgeteilt. Es zeigt die Besonderheit, daß der Elektronensprung eine außergewöhnlich große Lockerung der gegenseitigen Bindung der 2 Sauerstoffatome bewirkt, was sich nicht nur in der stark verminderten Grundfrequenz der Oszillation im Endzustand der Absorption, sondern auch in einer starken Vergrößerung des Trägheitsmomentes äußert.

Rostock, Physikalisches Institut April 1925.

(Eingegangen 18. April 1925.)

Über Farbenmessung.

(Zu T. Oryngs Aufsatz: „Über die physikalische Definition der bunten Körperfarben".)

Von E. Schrödinger.

1. Die Methode der Messung und Definition einer Farbe, welche seit den klassischen Arbeiten von Maxwell, Helmholtz, A. König, Dieterici und Kries als ein gesicherter Besitz anzusehen ist, beruht nicht, wie man nach den kritischen Bemerkungen des Herrn Oryng[1]) glauben könnte, auf heterochromer Photometrie, sondern nur auf der Konstatierung der Ununterscheidbarkeit zweier Farbfelder, einer sogenannten Farbengleichung. Der prinzipielle

1) T. Oryng, Diese Zeitschr. **26**, 185, 1925.

Vorgang ist dieser[1]). Es werden aus einem bestimmten Spektrum 3 Spektrallichter, etwa ein bestimmtes Rot, Grün und Violett zu „Eichlichtern" gewählt und zugleich die Intensitäten, in denen sie in dem verwendeten Spektrum tatsächlich vorliegen, zu — unter sich unabhängigen und beziehungslosen — Einheiten der Eichlichter. Um die Farbe eines beliebigen vorgelegten Lichtes durch 3 Zahlen zu charakterisieren, wird nachgesehen, welche „Quanta" (in den genannten Einheiten) der 3 Eichlichter man mischen muß, um ein Licht zu erhalten, welches in seinem Aussehen dem vorgelegten Licht ununterscheidbar gleicht. Diese Quanta, die sogenannten Eichwerte, charakterisieren das vorgelegte Licht hinsichtlich seiner Farbe so vollständig, als das überhaupt möglich ist, gleichsam als seine Koordinaten. Bei sehr gesättigten Farben, z. B. bei einem Teil der Spektralfarben selbst, kommt es vor, daß eine der Eichfarben auf die andere Seite der Farbengleichung zu stehen kommt, d. h. es ist nötig, dem vorgelegten Licht ein ganz bestimmtes Quantum des einen Eichlichts beizumischen, um diese Mischung mittels zweier ganz bestimmter Quanta der beiden anderen Eichlichter imitieren zu können. Grundsätzlich ist das ohne Bedeutung, man pflegt in diesem Fall konsequenterweise von einem negativem Eichwert zu sprechen.

Auf diesem prinzipiell so einfachen Vorgehen beruht die klassische Definition und Festlegung einer Farbe. Es hat mit heterochromer Photometrie nicht das mindeste zu schaffen[2]), ebensowenig mit einer bestimmten Farbentheorie. Wenn man nachher auf bestimmte „virtuelle" Eichfarben umrechnet (die sog. Fehlfarben der Dichromaten) oder, wie das F. Exner[3]) und K. W. F. Kohlrausch[4]) tun, „Einheiten gleicher Helligkeit" einzuführen versucht, so sind das zwar Dinge, die im Mittelpunkt unseres Interesses stehen, von deren Gelingen oder Mißlingen, Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit die ursprüngliche einfache klassische Farbendefinition aber gänzlich unberührt bleibt.

2. Daß erst Ostwald experimentelle Methoden ausfindig gemacht habe, um eine Farbe zu messen, ist eine ungeachtet aller Richtigstellungen[1]) immer wieder auftauchende Behauptung, welcher wir die Priorität der eingangs genannten Forscher entgegenhalten.

3. Nun zu einer anderen Sache. W. Ostwald glaubt, was er Weiß- und Schwarzgehalt einer Pigmentfarbe nennt, ermitteln zu können aus den Ordinaten zweier ausgezeichneter Punkte (Minimum und Maximum) ihrer Remissionsfunktion, oder, um mit ihm zu sprechen, ihres „Schluckzuges". Herr Oryng bespricht l. c. den hiergegen zu erhebenden Einwand und erläutert ihn an einer Figur. „Es liegt bis jetzt kein Beweis noch ein Versuch des Beweises vor, daß unsere Farbempfindung lediglich durch die Gebiete der maximalen und minimalen Schluckung bestimmt wird." Herr Oryng anerkennt also den Einwand doch mindestens als vorläufig berechtigt. Um so mehr nimmt es wunder, daß Herr Oryng in diesem Zusammenhang zwar von „zahlreichen spektrophotometrischen Untersuchungen" spricht, nicht aber davon, daß K. W. F. Kohlrausch es war, der den Einwand zuerst erhoben und durch spektrophotometrische Analyse Ostwaldscher Pigmente gestützt hat, derselbe Kohlrausch in denselben Arbeiten[2]), deren Zurückweisung Herr Oryng im Anfang seiner Note sich zum Programm macht. Mir scheint, wenn man jemandem teilweise entgegentritt, teilweise aber dessen Ansichten sich zu eigen macht, sollte man diesen letzteren Umstand ganz unmißverständlich hervorheben.

Was nun die Sache selbst betrifft, so hält Herr Oryng es doch immerhin für denkbar, daß der oben erwähnte Beweis, der Kohlrauschs Einwand entkräften würde, sich möglicherweise könnte erbringen lassen. Demgegenüber ist — in Übereinstimmung mit Kohlrausch — festzustellen, daß das Suchen nach einem solchen Beweis sich erübrigt, weil die wohlbekannten Gesetze der Lichtmischung das kontradiktorische Gegenteil des zu Beweisenden über jeden Zweifel erheben; d. h. sie erheben über jeden Zweifel, daß die ganze Remissionsfunktion eines Pigments für sein Aussehen maßgebend ist, nicht bloß ihr Maximum und Minimum. Man kann, ohne an der Lage und Größe der Extrema etwas zu ändern, jede Remissionsfunktion eines bunten Pigments in solcher Weise

1) Siehe z. B. W. Nagels Handbuch der Physiologie, **3**, 110ff. (Braunschweig bei Vieweg 1905.) — E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **63**, 427, 1920.

2) Ich habe diesen wichtigen Sachverhalt in meinen Abhandlungen zur Farbenmetrik (Ann. d. Phys. **63**, 397, 427, 481, 1920) dadurch besonders zu unterstreichen versucht, daß ich den Tatsachenkomplex, der ausschließlich auf exakten Farbengleichungen beruht, als „niedere Metrik" reinlich absonderte von der „höheren Metrik", welche auch noch Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen Farben benutzt. Der Gegensatz tritt auch im mathematischen Apparat außerordentlich klar zutage: für die niedere Metrik ist der Farbenraum ein affines, erst für die höhere ist er ein eigentlich metrisches Gebilde.

3) F. Exner, Sitzber. d. Wien. Akad. (2a) **127**, 1829, 1918; **129**, 27, 1920.

4) K. W. F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **21**, 423, 1920.

1) Derselbe, ebendort S. 396 und 473.

2) K. W. F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **21**, 396 423, 473, 1920.

abändern, daß ein völlig anders zusammengesetztes Lichtgemisch remittiert wird, von dem experimentell feststeht, daß es wirklich ein völlig anderes Aussehen hat. Sollte aber die Meinung die sein, daß eine solche Abänderung der Remissionsfunktion zwar theoretisch denkbar sei, daß jedoch in Wirklichkeit, sozusagen zufällig, nur solche Pigmente vorkommen, die, wenn in den Extremis, dann auch im Aussehen übereinstimmen, so verweise ich auf die erwähnten Experimentaluntersuchungen Kohlrausch's, in denen gezeigt wird, daß die wirklichen Pigmente und zwar speziell die Ostwaldschen nicht von solcher Beschaffenheit sind.

4. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um hier zu jener „merkwürdigen" Erscheinung Stellung zu nehmen, die Ostwald „Metamerie" der Farben nennt[1]. Die Sache wird öfters, so auch von Herrn Oryng l. c. so hingestellt, als habe Ostwald da eine besonders interessante neue Entdeckung gemacht, die übrigens experimentell noch gar nicht so unzweifelhaft erwiesen sei, nämlich die: daß es Pigmente von ganz verschiedener Remissionsfunktion, also Lichter von völlig abweichender physikalischer Zusammensetzung geben könne, die einander im Aussehen ganz genau gleichen.

Nun beruht ja aber die ganze oben kurz geschilderte klassische Methode der Farbenmessung, ja die Möglichkeit, überhaupt die Farbe eines beliebigen Lichtes durch nur drei Angaben festzulegen, darauf, daß man die „∞ dimensionale" Mannigfaltigkeit von Lichtgemischen — jedes infinitesimale Wellenlängengebiet kann mit einer bestimmten Intensität vertreten sein, unabhängig von den übrigen — durch eine nur dreidimensionale Mannigfaltigkeit von Lichtgemischen für das Auge ununterscheidbar nachahmen kann. Daraus folgt, daß „Metamerie" bei zwei willkürlich aus der Mannigfaltigkeit aller Lichter herausgegriffenen gleichaussehenden Lichtern das Gewöhnliche und Normale ist, völlige Identität der physikalischen Zusammensetzung hingegen ein sozusagen unendlich unwahrscheinlicher Ausnahmefall. (Die Mannigfaltigkeit der Lichter ist, wie man es mengentheoretisch ausdrücken kann, gewissermaßen von höherer Mächtigkeit als die der Farben.)

Dieser Sachverhalt, der wie gesagt die Regel, nicht die Ausnahme bildet, ist nun zwar von ganz grundlegender Wichtigkeit, weil auf ihm ebensowohl die Möglichkeit wie die Notwendigkeit beruht, neben die rein physikalische, spektrophotometrische Definition eines Lichtes durch eine Kurve die Definition einer Farbe durch ihre 3 Eichwerte zu setzen; aber aus eben diesem Grunde ist dieser Sachverhalt jedem, der das Gebiet nur etwas genauer kennt, so sehr zur Trivialität geworden, daß er es höchst unzweckmäßig finden muß, ihn durch ein besonderes Wort zu bezeichnen, mit dem sich unwillkürlich die Vorstellung eines besonderen, außergewöhnlichen Vorkommnisses verbindet, nicht aber die von der Universalität der Sache. — Die Verwirrung, die das neue Wort tatsächlich angerichtet hat, übertrifft allerdings jede Erwartung: seit der neuen Namengebung wird ganz ernsthaft in Zweifel gezogen und erst vom Erfolg künftiger Experimente abhängig gemacht, was seit Newton und Maxwell die experimentell gesicherte Grundlage aller Farbenmessung gebildet hat, und zwar, wie ausdrücklich bemerkt sei, der Ostwaldschen ebensowohl wie der klassischen!

Nur nebenbei sei bemerkt, daß das Beispiel für metamere Farben, welches Herr Oryng an Hand seiner Figur gibt, nicht ganz richtig ist, weil es einen viel zu einfachen Sachverhalt vermuten läßt; das ist kein Wunder, weil Herr Oryng eben die „Metamerie" für etwas noch ganz Hypothetisches und jedenfalls noch nicht genau Bekanntes hält, während wir ihre Gesetze schon sehr viel länger kennen als ihren neuen Namen.

5. Diese Kenntnis beruht darauf, daß sich die Koordinaten (s. o.) einer Farbe, sagen wir z. B. eines Pigments aus seiner spektrophotometrisch gemessenen Remissionskurve und aus den Grunderregungskurven durch drei einfache mechanische Quadraturen berechnen lassen, wie das z. B. Kohlrausch l. c. ausführlich zeigt. Gegen dieses Verfahren nimmt Herr Oryng zum Schluß in einer Anmerkung Stellung, es sei „noch ungeeigneter für eine eindeutige Beschreibung der bunten Farben, weil die Grunderregungskurven selbst immer noch unbestimmt sind und mit dem Auge der Versuchsperson variieren".

Ist es denn wirklich unmöglich, sich mit denen, die Ostwalds absoluter Farbenmeßkunst ganz oder teilweise Gefolgschaft leisten, wenigstens darüber zu verständigen, daß keine Messung das Aussehen eines Lichtes absoluter festlegen kann, als es ist, d. h. immer nur in derjenigen Näherung, in der das Farbensehen normaler Personen übereinstimmt? Werden jene nicht aufhören zu glauben, daß die individuellen Abweichungen der klassischen Eichkurven die Fehlerhaftigkeit der Methode bezeugen und nicht vielmehr den wirklich vorhandenen Variationsbereich im Farbensehen auch der normalen Seh-

1) Siehe zum folgenden auch die Auseinandersetzung zwischen O. Meißner, (Diese Zeitschr. 22, 268, 1921) und K. W. F. Kohlrausch (ibid. 22, 402, 1921).

organe, welcher sich nicht aus der Welt schaffen läßt und die Farbe der Möglichkeit einer absoluten Festlegung im ganz strengen Sinn wie bei einer rein physikalischen Größe entrückt? Man mache sich doch klar, daß die streng physikalische Festlegung einer Farbe geleistet ist, wenn man die physikalische Zusammensetzung des betreffenden Lichtes nach Wellenlängen kennt; was weiter verlangt wird, ist nichts „Absolutes“ mehr, sondern hat nur Sinn in Beziehung auf ein bestimmtes Sehorgan. Daß dabei für viele Zwecke die kleinen Abweichungen der normalen Sehorgane untereinander kein weiteres Interesse bieten, ist zuzugeben; aber man wird sich als Physiker ungern entschließen, solche Methoden, die, hinreichend präzis, diese kleinen individuellen Abweichungen noch zutage treten lassen, aufzugeben zugunsten anderer, die mangels genügender Präzision von diesem „Nachteil“ frei sind.

(Eingegangen 26. März 1925).

Eine Umkonstruktion des Zweifadenelektrometers.

Von Theod. Wulf.

An dem Zweifadenelektrometer des Verfassers wurde es öfter unangenehm empfunden, daß man zum Einsetzen neuer Fäden jedesmal das ganze Instrument an den Fabrikanten zurückschicken mußte. Zur Abstellung dieses Mangels habe ich mit der Firma E. Leybolds Nachf. Köln eine kleine Umstruktion vorgenommen, wie sie in Fig. 1 für das Elektrometer ohne Hilfskonduktor, in Fig. 2 für dasselbe mit Hilfskonduktor dargestellt ist.

Die Bernsteinplatte B, die den oberen Befestigungspunkt des Fadensystems trägt, ist in einem kräftigen Messingring M befestigt. Von diesem Ring gehen zwei Stangen S nach unten, und tragen dort auf einer an ihren Enden befestigten Brücke P den Quarzfadenbügel, an welchen die unteren Fadenenden angekittet sind. Die Stangen tragen auch die zwei Drähte D zur Festlegung der Ebene der Fäden.

Die Brücke P ist bei dem Instrument ohne Hilfskonduktor einfach eine Messingplatte.

Bei dem Instrument mit Hilfskonduktor (Fig. 2) besteht sie aus einer runden kräftigen Ebonitscheibe. Auf diese Scheibe ist die Grundplatte G des Hilfskonduktors angeschraubt, von welcher der ganze Konduktor frei getragen wird. Er ist vom Gehäuse durch die Ebonitplatte P, von dem Fadensystem durch den Quarzbügel isoliert. Um das Fadensystem beim Arbeiten

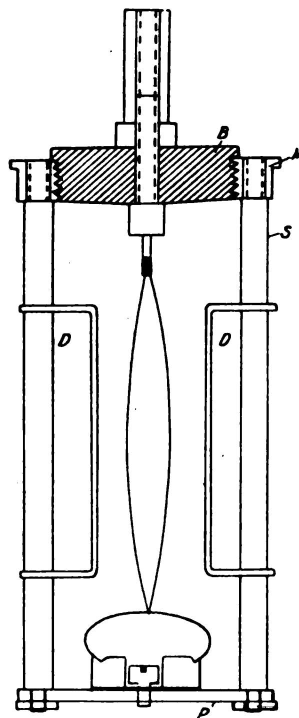


Fig. 1.

zugänglich zu machen, besteht der Hilfskonduktor aus zwei Halbzylindern, von denen der

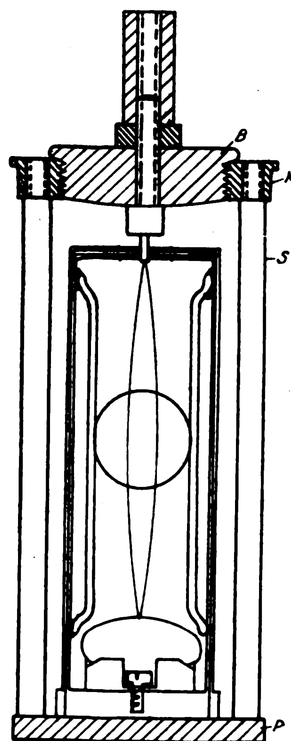


Fig. 2.

eine fest mit der Bodenplatte verbunden ist, während der andere mit entsprechend größerem Halbmesser etwas um den ersten herumgreift und gedreht werden kann, wodurch das Innere geöffnet oder geschlossen wird.

Das ganze gezeichnete System wird von oben in das Gehäuse eingesetzt und so gedreht, daß die Fadenebene senkrecht zur Mikroskopachse liegt. Man erkennt das daran, daß beide Fäden zugleich im Mikroskop scharf erscheinen. Dann wird der Ring M durch drei übergreifende Schraubenköpfe in dieser Lage festgeklemmt. Zum Einsetzen neuer Fäden braucht man jetzt nur diese drei Schrauben zu entfernen, so kann man den ganzen Einsatz herausheben und zum Einziehen neuer Fäden in einer Büchse einschicken oder, wenn man sich einen Reserveeinsatz vorrätig hält, durch den anderen ersetzen. Das Auswechseln ist daher beim Zweifadenelektrometer jetzt noch einfacher und sicherer als beim Einfadenelektrometer. Nachdem dafür gesorgt ist, daß der Ausdehnungskoeffizient der Stangen S gleich ist demjenigen der beiden Fäden, ist das Instrument auch für Temperaturschwankungen korrigiert.

Da schnelle Bewegungen der Fäden auf die Dauer doch die Platinbestäubung leicht beschädigten, so werden die Instrumente, wenn nicht entgegengesetzte Wünsche ausdrücklich geäußert werden, mit Wollastonfäden, und zwar im allgemeinen von 4μ Durchmesser versehen. Diese Fäden haben bei genügender Empfindlichkeit eine sehr gute Haltbarkeit. Wenn etwa besonders große Empfindlichkeit gewünscht wird, so werden zweckmäßig dünnere Fäden gewählt; während für Apparate, die vorzugsweise zur Projektion bei Vorführungen in einem großen Hörsaal dienen sollen, dickere Fäden etwa bis 8μ Durchmesser zweckmäßig sein könnten.

Instrumente dieser Konstruktion sind von der Firma E. Leybolds Nachf. Köln zu beziehen.

Valkenburg, Phys. Inst. des Ignat.-Collegs, 25. März 1925.

(Eingegangen am 27. März 1925)

Ein Zylinderkondensator zur Messung kleiner Kapazitäten.

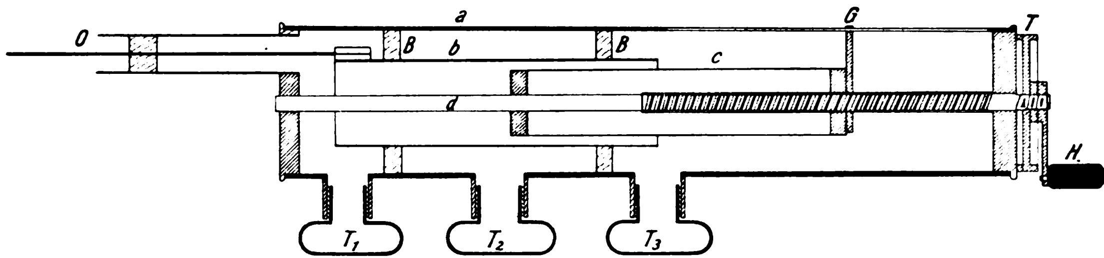
Von Theod. Wulf.

Zur Ausnutzung der größeren Genauigkeit der Fadenelektrometer für Spannungsmessungen ist es in vielen Fällen erforderlich, auch die außerordentlich kleinen Kapazitäten bis unter 1 cm abwärts mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen. Während früher die Verfahren zur Messung so kleiner Kapazitäten weniger bearbeitet wurden, auch wohl weniger Bedeutung hatten, machte Harms[1]) auf diesem Gebiete den ersten entscheidenden Schritt vorwärts durch Berücksichtigung der Kapazitätsänderungen bei der Annäherung an andere Leiter. Ein Zylinderkondensator veränderlicher Kapazität wurde vielfach für diese Zwecke benutzt, zuerst vielleicht von Gerdien[2]). Bisher wurden diesen Kapazitätsbestimmungen vor allem die Messungen von Potentialen zugrunde gelegt. Da aber die Kapazitätsänderungen der Zylinderkondensatoren (von den Endwerten abgesehen) sehr genau linear gehen mit den Verschiebungen der beweglichen Zylinder, und da außerdem die Kapazitätseichung eines Zylinders viel sicherer konstant bleibt als die Volteichung auch des besten Elektrometers, so bietet es Vorteile, die Messung auf diese Längenänderungen zu gründen. Die vorliegende Konstruktion sucht diesen Gedanken zu verwirklichen und besonders zur Präzisionsmessung kleinster Kapazitäten zu verwerten.

1. Das Instrument besteht im wesentlichen aus einem Zylinderkondensator veränderlicher Kapazität. In dem Schutzrohr a ist durch zwei Bernsteinringe BB isoliert das Rohr b gelagert. In diesem läßt sich auf der Achse d gleitend der stets geerdete Zylinder c meßbar verschieben, wodurch die Kapazität des isolierten Zylinders b verändert wird. Die Achse d trägt in ihrer rechten Hälfte ein sorgfältig geschnittenes Schraubengewinde, am Ende eine Kurbel H zum Drehen der Achse und eine 100 teilige Trommel T. Die Geradführung G gleitet in einem Schlitz des äußeren Rohres und läßt zugleich an einer in das Rohr eingeritzten Skala die Zahl der ganzen Kurbeldrehungen ablesen, während die Bruchteile an der Trommel T abgelesen werden. Durch die Öffnung O (beim Nichtgebrauch durch eine Kappe verschließbar) kann man mittels einer Sonde das Rohr b mit andern Instrumenten in leitende Verbindung bringen. Die drei Tuben T_1, T_2, T_3 dienen zum Austrocknen der Isolatoren, eine Klemmschraube zum Erden des Gehäuses. Das Ganze ist auf einen Dreifuß mit Säule in Höhe verstellbar befestigt.

Dadurch, daß alle Teile, die auf die Messung Einfluß haben, aus konzentrischen Zylindern bestehen, und diese sämtlich, wie auch die Achse d, zur größeren Sicherung ihrer Lage an beiden Enden getragen werden, indem endlich die Verschiebung des Zylinders c mit der Trommel auf $^1/_{100}$ Schraubengang abgelesen werden kann,

1) F. Harms, Diese Zeitschr. **5**, 47, 1904.
2) H. Gerdien, Diese Zeitschr. **5**, 294, 1904



konnte ein erheblicher Grad von Genauigkeit der Messungen erzielt werden.

2. Bisher wurden die Zylinderkondensatoren meist in der Weise zu Kapazitätsmessungen benutzt, daß man die unbekannte Kapazität mit der Gesamtkapazität des Kondensators verglich. Zur Messung sehr kleiner Kapazitäten (gedacht ist zunächst an Kapazitäten von etwa 25 cm abwärts) scheint es vorteilhafter zu sein, die unbekannte Kapazität nur mit der Kapazitätsänderung des Meßkondensators zu vergleichen.

Bekanntlich ist die Kapazität des inneren von zwei koachsialen unendlich langen Zylindern von den Halbmessern r_1 und r_2 ($r_2 > r_1$) für das Stück l cm

$$c = \frac{l}{2 \lg \text{nat}\, r_2/r_1}.$$

Derselbe Ausdruck mißt aber auch die Induktion auf den äußeren Zylinder, soweit ein Einfluß der Enden nicht in Betracht kommt, und also auch die Änderung der Kapazität des äußern Zylinders, wenn der innere um ein Stück l verschoben wird. Im vorliegenden Fall tritt aber an Stelle des Zylinders c nur der Zylinder d, der eine wird bei der Verschiebung von c um so viel kürzer als der andere länger wird. Die Kapazitätsänderung beträgt daher, wenn jetzt b den inneren Durchmesser des Rohres b bedeutet, c den äußeren von c, und d den Durchmesser der Achse,

$$\triangle c = \frac{l}{2} \left(\frac{1}{\lg \text{nat}\, b/c} - \frac{1}{\lg \text{nat}\, b/d} \right).$$

Die Ganghöhe der Schraube wurde, um nicht zu viel drehen zu müssen, zu 0,2 cm gewählt. Dann erfolgt für 1 Trommeldrehung als Apparatkonstante die Kapazitätsänderung

$$k = 0{,}1 \left(\frac{1}{\lg \text{nat}\, b/c} - \frac{1}{\lg \text{nat}\, b/d} \right)$$

und für n Umdrehungen ist die Kapazitätsänderung einfach

$$\triangle c = nk.$$

Die Werte für b, c, d wurden so gewählt, wie es der Zweck des Instruments, Präzisionsmessungen kleiner Kapazitäten, verlangte. Dann dürfen namentlich die Abstände der Zylinder b und c nicht zu klein werden. Als günstige Maße ergaben sich die Durchmesser $b = 26$, $c = 22$, $d = 6$ mm. Dann wird k nahezu gleich 0,5 cm und der Kapazitätswert für 1 Trommelteilstrich 0,005 cm.

3. Die Messung einer unbekannten Kapazität kann dann prinzipiell in der Weise vorgenommen werden, daß man die unbekannte Kapazität zu dem Kondensator mit Elektrometer zuschaltet und dann durch Drehen der Kurbel die Kondensatorkapazität solange verkleinert, bis die frühere Spannung wieder erreicht ist. Dann ist die unbekannte Kapazität gleich der Kapazitätsänderung des Kondensators und diese ergibt sich aus der Zahl der Trommeldrehungen, unabhängig von der Volteichung des Elektrometers.

Am reinsten kommt dieser Gedanke zur Anwendung bei Messung einer Kapazitätsänderung. Man habe zum Beispiel eine geladene Scheibe und will die Kapazitätsänderung messen, die sie dadurch erfährt, daß ihr eine andere geerdete Platte genähert wird. Dann verbindet man Scheibe und Kondensator mit einem Elektrometer, ladet auf bis der Elektrometerfaden am besten gerade auf einem Teilstrich der Skala steht, führt dann die Annäherung der geerdeten Platte aus und dreht die Kurbel des Kondensators solange, bis der Elektrometerfaden wieder genau an seiner früheren Stelle steht. Sind dazu n-Umdrehungen erforderlich, so war die Kapazitätsänderung der Scheibe nk cm. Das Elektrometer dient dabei nur als Nullinstrument (Null in einem weiteren Sinne verstanden), von seiner Eichung ist die Messung nicht abhängig.

Jedoch würden sich Isolationsfehler bemerklich machen. Man muß sich daher von dem guten Isolationszustand aller Teile überzeugen. Kleine Fehler kann man dadurch in Rechnung ziehen, daß man alle Instrumente eine Zeitlang zu demselben Potential geladen stehen läßt, und den Spannungsverlust etwa nach 5 Min. ebenfalls durch Drehen der Kondensatorkurbel ersetzt. Sind dazu z-Umdrehungen erforderlich, und hat die Beobachtung a Sekunden gedauert, so kommen auf a Sekunden $\frac{za}{300}$ Umdrehungen

durch Isolationsfehler, die also zu der abgelesenen Zahl n zu addieren (bzw. subtrahieren) sind.

Häufig wird man auch folgendes Verfahren anwenden können zur Ausschaltung von Isolationsfehlern. Wird zuerst die unbekannte Kapazität vergrößert, so sinkt das Potential, es muß durch Drehen des Zylinderkondensators wieder erhöht werden; die Isolationsfehler fließen dabei in der Richtung ein, daß man den Kondensator weiter drehen muß, als bei vollkommener Isolation der Fall wäre.

Wenn man aber eine zweite Messung macht, bei welcher die unbekannte Kapazität um ebensoviel verkleinert, also das Potential erhöht wird, so lassen die Isolationsfehler nun den Kompensationswert kleiner erscheinen. Durch Mittelnehmen aus beiden Beobachtungen fallen die Isolationsfehler heraus.

Nach diesem ebenso einfachen wie genauen Verfahren werden zum Beispiel von der Firma E. Leybolds Nachf. Köln, welche die Herstellung dieser Kondensatoren übernommen hat, alle Instrumente geeicht, indem sie mit einem von der Reichsanstalt geeichten Instrument verglichen werden. Beide Kondensatoren werden mit einem Fadenelektrometer zusammengeschaltet aufgeladen. Dann ändert man die Kapazität des Normalkondensators etwa um 10 Trommeldrehungen und dreht das zu eichende Instrument, bis der anfängliche Elektrometerausschlag wieder erreicht ist. Sind dazu n-Umdrehungen erforderlich, so haben diese n-Umdrehungen denselben Kapazitätswert, wie die 10 Umdrehungen des Normalkondensators, unabhängig von der Eichung des Elektrometers.

Die Messung wird einmal bei Vergrößerung und einmal bei Verkleinerung des Normalkondensators gemacht, dann fallen beim Mittelnehmen die Isolationsfehler heraus, soweit man wenigstens annehmen darf, daß dieselben sich in der kurzen Zeit der Messung nicht geändert haben, wovon man sich gegebenenfalls durch eine dritte Messung überzeugen könnte.

Die so ermittelte Apparatkonstante wird sich dann, solange das Instrument nicht gewaltsam deformiert wird, unbegrenzt erhalten.

4. Nicht ganz so einfach verläuft die Messung, wenn Kapazitätsänderungen beim Annähern oder Entfernen von anderen Leitern zu berücksichtigen sind.

Es sei zunächst die Kapazität eines Elektrometers zu bestimmen, etwa eines Zweifadenelektrometers. Man stellt durch Anlehnen der Ladesonde des Kondensators an die Zuleitung zu den Elektrometerfäden metallische Verbindung zwischen beiden her und ladet das Ganze zu einem beliebigen (nicht zu kleinen) Potential v_1 das man abliest.

Dann trennt man beide voneinander, ohne zu entladen, durch einfache Verschiebung des Fußes. Dabei sinkt das Potential des Elektrometers auf v_2, das ebenfalls abgelesen wird. Darauf wird das Elektrometer geerdet und wieder durch Anlehnen der Ladesonde mit dem Kondensator verbunden. Das Elektrometer zeigt jetzt ein Potential an, das kleiner ist als v_1 (man braucht es aber nicht abzulesen), und nun dreht man die Kurbel des Kondensators solange bis das Anfangspotential v_1 wieder hergestellt ist. Dazu seien n-Kurbelumdrehungen, also die Kapazitätsverminderung nk erforderlich. Dann ist die Kapazität des Elektrometers

$$x = nk \frac{v_1}{v_2}.$$

Bei Fadenelektrometern kann man hier immer, auch wenn man die äußerste Genauigkeit anstrebt, statt der Potentiale die Ausschläge selber setzen und ist insofern auch hier von der Eichung des Elektrometers unabhängig.

Da die Schraube der Achse d 50 Windungen hat, so lassen sich auf die beschriebene Weise Kapazitäten bis zu 25 cm messen. Für höhere Kapazitäten kann man leicht größere Instrumente herstellen.

5. Sie lassen sich aber auch mit diesem Apparat nach den bisher üblichen Verfahren messen.

Man bestimmt dann zuerst die Gesamtkapazität des Kondensators mit der unbekannten Kapazität, die mit einem Elektrometer verbunden sein oder verbunden werden muß. Man dreht den Kondensator auf Null der Skala, ladet das Ganze auf, bis das Elektrometer einen großen Ausschlag zeigt, (V_1) isoliert und vergrößert die Kondensatorkapazität etwa bis Teilstrich 50, also um 50 k cm, wobei das Potential auf V_2 sinkt, dann gilt für die Gesamtkapazität C bei Teilstrich Null

$$C V_1 = (C + 50\,k) V_2 \quad \text{also} \quad C = 50\,k \frac{V_2}{V_1 - V_2}.$$

Damit ist die Gesamtkapazität auch für jeden andern Punkt der Kondensationsskala bekannt.

Die gesuchte Kapazität allein findet sich dann aus der Gesamtkapazität wie bei Harms und Gerdien (l. c.) angegeben. Man ladet das ganze System auf Potential V_1, trennt den unbekannten Teil mit Elektrometer vom Kondensator, sein Potential nach der Trennung sei V_2, erdet ihn und verbindet von neuem mit dem inzwischen geladen gehaltenen Kondensator. Dann ist, wenn x die gesuchte Kapazität

$$C V_1 - x V_2 = C V_3 \quad \text{also} \quad x = C \frac{V_1 - V_3}{V_2}.$$

Da der Kondensator allein eine Kapazität von beiläufig 50 cm hat und mit Fadenelektrometern Änderungen von 20 Proz. sich genügend genau ablesen lassen, so kann man auf diese Weise Kapazitäten bis gegen 300 cm bestimmen, wo man aber jetzt von der richtigen Elektrometereichung abhängig ist.

6. Es erübrigt nun noch der Nachweis, wie weit die Kapazitätsänderung des Kondensators wirklich eine lineare Funktion der Verschiebung ist, bzw. von welchen Skalenteilen an sich Abweichungen bemerklich machen. Diese Frage wurde in der Weise untersucht, daß ein und dieselbe Kapazität (die kleine Kapazität eines Zweifadenelektrometers selbst) in der oben beschriebenen Weise durch Verkleinern der Kapazität des Zylinderkondensators kompensiert wurde, indem aber dabei die verschiedenen Skalenteile des Kondensators benutzt wurden. Die Kompensation auf dasselbe Potential verlangte nahezu 5 Trommelumdrehungen, es konnte also dieselbe Kapazität 10 mal gemessen werden, indem dazu der Reihe nach die Skalenwerte 50—45, 45—40 ··· 5—0, benutzt wurden. Haben sie alle denselben Kapazitätswert, so muß an jeder Stelle dieselbe Zahl der Trommelumdrehungen zur Kompensation erforderlich sein. Da es vor allem darauf ankommt, wie weit die beiden **äußersten Enden** mit den mittleren Teilen gleichwertig sind, so wurden die Endwerte häufig gemessen und mit dem Mittelwert der übrigen verglichen. Es ergab sich für die Kapazität desselben Elektrometers gemessen durch die Skalenteile

	50—45	45—5	5—0
$n =$	5,76	5,76	5,82.

Die Abweichung des letzten Wertes bedeutet natürlich keinen Fehler, sondern nur weniger bequeme Messung, wenn man diese Skalenteile benutzt[1]).

7. Um diese gute Übereinstimmung der Einzelwerte zu erlangen, wurden einige Vorsichtsmaßregeln angewandt, deren Mitteilung vielleicht nützlich sein könnte.

a) Wenn die Verbindung des Kondensators mit anderen Teilen nur durch Anlehnen geschieht, so müssen die betreffenden Teile gut sauber sein. Man muß sich vergewissern, daß guter Kontakt vorhanden ist. Er ist leicht daran zu erkennen, daß der Elektrometerfaden sich beim Drehen der Kurbel nicht sprungweise bewegt, sondern beständig der kleinsten Kurbelbewegung folgt.

b) Bei der Trennung der Teile voneinander zu dem Zweck, den einen Teil zu erden, muß die Entfernung so groß gemacht werden, daß keine merkliche Influenzwirkung mehr stattfindet, also bei einer weiteren Entfernung der Elektrometerfaden nicht die geringste Bewegung mehr macht. Sonst wird sich beim Erden eine Influenzladung einstellen, die nachher die Messung stark fälschen kann.

c) Beim Erden muß wirklich gute metallische Verbindung mit den Gehäusen des Elektrometers und des Kondensators hergestellt werden. Berührung mit einem Finger sichert keineswegs die vollkommene Entladung, da der eigene Körper ein merklich abweichendes Potential haben kann. Man befestige vielmehr an die Erdklemme einen Draht mit einem blanken Ende, das man mit dem abzuleitenden Punkt in Berührung bringt.

d) Man mache solche Präzisionsmessungen nicht in Räumen, deren Luft durch Radiumpräparate, Röntgenstrahlen, Funkenentladungen, Flammen stark ionisiert ist. Die Ladesonden der Instrumente umgebe man soweit möglich mit geerdeten Metallrohren. Die Öffnung für die Ladesonde am Kondensator ist deshalb mit einem kurzen, nach außen hervortretenden Rohrstück versehen, über welches man leicht noch weitere Rohrstücke stecken kann.

8. Derartige geeichte Kondensatoren veränderlicher Kapazität dienen nicht nur zur Messung anderer Kapazitäten, auch die Bestimmung hoher Widerstände (über 10^{11} Ohm) bzw. schwache Leitfähigkeiten, wie besonders die Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft, die Ionisation durch schwache radioaktive Körper lassen sich mit Vorteil auf die Kondensatoreichung gründen.

Der Firma E. Leybolds Nachf. Köln danke ich für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie meinen zahlreichen Wünschen stets entsprochen hat.

Valkenburg, Phys. Instit. des Ignat. Collegs
25. März 1925.

(Eingegangen 27. März 1925.)

1) Durch gewisse Änderungen der Zylindermaße hoffe ich diesen Wert noch verbessern zu können.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bericht über spektroskopische Nachweise von Isotopen und die Frage des Zusammenhangs zwischen den Isotopen und den Trabanten von Spektrallinien.

Von Georg Joos.

1. Einleitung.

Die außerordentliche Meßgenauigkeit der Spektroskopie läßt die Hoffnung verständlich erscheinen, die Kanalstrahluntersuchung der Isotopen durch spektroskopische Methoden zu ergänzen. Von diesen ist sogar in manchen Fällen eine Überlegenheit gegenüber der Kanalstrahlanalyse zu erwarten. Bildet ein Element z. B. Hydride, so läßt die Kanalstrahlanalyse keinen Unterschied zwischen einem derartigen Molekül und einem Isotop gleicher Masse erkennen, während natürlich die Spektren grundverschieden sind. Weiter käme in Frage, ob nicht mit optischen Mitteln isotop-isobare Atome noch zu unterscheiden wären. Endlich wird seit langem vermutet, daß die merkwürdigen Trabanten der Spektrallinien mancher Elemente im Zusammenhang mit den Isotopen stehen, zumal diese Trabanten bei dem isotopenreichen Quecksilber besonders zahlreich sind. Inwieweit die hier aufgeworfenen Fragen experimentell und theoretisch geklärt sind, soll im folgenden diskutiert werden.

Eindeutige Nachweise von Isotopen sind bisher — dies Resultat sei aus technischen Gründen vorweggenommen — nur im Bereich der Molekül(Banden)-Spektren gelungen, es soll daher zunächst das hierüber vorliegende Material besprochen werden.

2. Bandenspektren.

Bekanntlich bestehen die Terme der Bandenspektren im allgemeinen aus 3 Summanden: dem Elektronenterm, dem Kernschwingungs-(Oszillations-) und dem Kernrotationsterm. Dabei entspricht die Reihenfolge ihrer Größe. Der Elektronenterm ist analog zum Term der Linienspektren, er wird daher ebensowenig wie dieser (vgl. unten, 3.) durch eine Verschiedenheit der Kernmasse ernstlich beeinflußt. Eine viel größere Veränderung erfährt dagegen, wie zuerst A. Kratzer (1) und gleichzeitig A. Haas, sowie F. W. Loomis (2) erkannt haben, der Kernschwingungs- und der Kernrotationsterm.

Was die Größe der Änderung des Oszillationsterms betrifft, so berechnet diese sich folgendermaßen: Der Term selbst lautet bekanntlich:

$$W_n = nh\nu_0 = nh\sqrt{\frac{f}{\mu}}, \qquad (1)$$

wobei f die Konstante der quasielastischen Bindungskraft und

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \qquad (2)$$

ist.

Haben wir 2 Moleküle, die sich nur dadurch unterscheiden, daß in dem einen das Atom 2 durch ein Isotop mit der Masse M_2', im andern durch ein solches mit der Masse M_2'' vertreten ist, so beträgt das Verhältnis der Kernschwingungsfrequenzen, da die durch die Elektronenhülle bewirkte quasielastische Kraft bei den Isotopen dieselbe ist:

$$\varrho = \frac{\nu_0'}{\nu_0''} = \sqrt{\frac{M_2''(M_1 + M_2')}{M_2'(M_1 + M_2'')}}. \qquad (3)$$

Da stets:

$$M_2'' - M_2' = \Delta M_2 >> M_2,$$

ergibt eine einfache Umformung:

$$\varrho = 1 + {}^1/_2 \frac{\Delta M_2 M_1}{M_2'(M_1 + M_2')}. \qquad (4)$$

Diese Formel unterscheidet sich von der von Mulliken (3) angegebenen dadurch, daß bei ihm im Nenner die mittleren Massen M_2 stehen. Die Mullikensche Formel gibt den relativen Unterschied $\varrho - 1$ bezogen auf die mittlere Frequenz, während die obige ihn auf die eine Frequenz bezieht, die zu M_2' gehört. Ist ΔM_2 positiv, so wird $\varrho > 1$. Es kommt also dem Molekül mit dem leichteren Isotop die höhere Oszillationsfrequenz zu. Ferner sieht man, daß der Unterschied der Frequenzen umso größer ist, je größer 1. der Unterschied in der Masse der Isotopen und 2. je größer die Masse des 2. Atoms ist. Der Isotopeneffekt ist also im Fall einer Wasserstoffverbindung, der besonders häufig ist, am kleinsten. Für diesen Spezialfall ($M_1 << M_2$) gibt Kratzer die einfachere Formel:

$$\varrho - 1 = -\tfrac{1}{2} M_1 \Delta\left(\frac{1}{M_2}\right). \qquad (4a)$$

Das klassische Beispiel für die Bestätigung dieser Beziehung bilden die von E. S. Imes (4) gemessenen Dubletts im Rotations-Schwingungsspektrum von HCl. Für die Linien der im ultraroten bei 1,76 μ gelegenen Bande berechnet sich infolge der durch die Isotopen Cl_{35} und Cl_{37} bewirkten Verschiedenheit des Oszillationsterms eine Aufspaltung von 13,54 Å.-E., während als

Abstand der Doppellinien 14 ± 1 Å.-E. beobachtet wurde. Auch das Intensitätsverhältnis stimmt gut zu dem aus dem Verbindungsgewicht von *Cl* berechneten Mischungsverhältnis der beiden Atomarten.

Was die im Sichtbaren gelegenen Banden, bei deren Entstehung bekanntlich zum Sprung des Oszillations- und Rotationsterms noch ein Elektronensprung kommt, betrifft, so haben zuerst Grebe und Konen (5) bei den Banden von Bleichlorid nach einem Isotopeneffekt gesucht. Da hierbei das Bandenspektrum von gewöhnlichem Bleichlorid mit dem von Uranbleichlorid verglichen wurde, hat diese Arbeit vor allen andern mit ungetrennten Isotopen ausgeführten Untersuchungen den Vorzug, daß über die Ursache der Unterschiede kein Zweifel bestehen kann, während bei den andern Arbeiten eine Dublettstruktur auch andere Ursachen als Isotopen haben kann, wie die Cyanbanden beweisen. Die genaue Ausmessung ausgewählter Teile in der Gegend von 4270 Å.-E. ergab einen Unterschied in dem Sinn, daß die Linien des gewöhnlichen Bleis ($M_2' = 207$) gegen die des Uranbleis ($M_2'' = 206$) um etwa 0,05 Å.-E. nach längeren Wellen verschoben sind, was jedenfalls dem Vorzeichen nach mit der Theorie übereinstimmt. Über die Größe des theoretisch zu erwartenden Effekts läßt sich nicht viel aussagen, so lange das Spektrum nicht so weit analysiert ist, daß man die Größe des Kernschwingungsterms angeben kann. Übrigens deuteten Grebe und Konen die beobachteten Unterschiede als Änderung des Rotationsterms, wogegen Kratzer in der Diskussion auf den überwiegenden Einfluß des Oszillationsterms hinwies. Es besteht allerdings auch noch die Möglichkeit, daß gerade die herausgegriffene Bande zum Übergang $O \rightarrow O$ des Oszillationsquants gehört, wie es bei der *CuH*-Bande $\lambda = 4800$ Å.-E. der Fall ist, die unten näher besprochen wird.

Eine weitere Beobachtung von Grebe und Konen geht dahin, daß die Linien des Uranbleis schärfer sind als die des gewöhnlichen Bleis, woraus geschlossen wird, daß das gewöhnliche Blei komplex ist.

Aufspaltungen wesentlich anderer Größenordnung (bis zu 200 Å.-E.!) in den Banden von *BN* bzw. *BO* deutet R. S. Mulliken (3) ebenfalls als Isotopeneffekt. Das in Frage stehende Spektrum entsteht bei der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf BCl_3, so daß es von W. Jevons (6), der es zum erstenmal beobachtete, dem *BN* zugeschrieben wurde. Eine Reihe von Gründen, insbesondere die sinkende Intensität bei zunehmender Reinheit des Stickstoffs, lassen aber auch *BO* als Träger möglich erscheinen. Eine sehr weitgehende Analyse dieses Spektrums ergab, daß es aus zwei übereinander gelagerten Bandensystemen besteht. Während der Bau der beiden Systeme derselbe ist, ist der Maßstab für die Kantenabstände der Teilbanden verschieden. Während die zentrale Bande, die einem reinen Elektronensprung ohne Sprung des Oszillationsquants entspricht, beiden Systemen gemeinsam ist, nehmen die Wellenlängenunterschiede mit wachsender Entfernung von dieser zu und erreichen für die höchsten Glieder (beobachtet wurden gegen 80 zum gleichen Elektronensprung gehörige Teilbanden) die Größenordnung mehrerer hundert Å.-E. Dieses Anwachsen der Aufspaltung ist nach der Theorie der Bandenspektren durchaus zu erwarten, es wird durch das Glied $(n' - n)\nu_0'$ in der Bandenformel (vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 729, Formel (1)) bewirkt.

Die Theorie gibt nach (4) für das Verhältnis der Kernschwingungszahlen 1,0276, wenn *BN* der Träger ist, und 1,0292 für *BO* als Träger des Spektrums. Aus der Analyse des Spektrums findet Mulliken für den Anfangszustand der Emission 1,0283, für den Endzustand 1,0294, so daß auf Grund des Isotopeneffekts *BO* als Träger wahrscheinlicher ist wie *BN*.

Wir sehen an diesem Beispiel, daß der Isotopeneffekt, wenn er als solcher sichergestellt ist, ein Mittel liefert, um die schwierige Frage nach dem Träger eines Bandenspektrums zu beantworten. So schließt Mulliken (11) aus dem Fehlen eines meßbaren Isotopeneffekts bei den Banden von *Zn*, *Cd* und *Hg*, daß diese Banden Hydriden zuzuschreiben sind.

Auch in einem zuerst von W. Jevons (7) beobachteten und dem *SiN* zugeordneten Bandenspektrum konnte Mulliken bei den auf der langwelligen Seite der Zentralbande gelegenen Teilbanden neben jeder Kante zwei schwache Nebenkanten feststellen, deren Abstände von der Hauptkante sich wie 1 : 2 verhalten. Diese Kanten sind nach Mulliken durch die Isotopen *Si* 29 und *Si* 30 verursacht, während die Hauptkante zu *Si* 28 gehört. Diese Aufspaltung der Bandenkante ist erst in einiger Entfernung von der Zentralbande meßbar und wird auf der kurzwelligen Seite durch die Abschattierung der Hauptkante verdeckt. Das Verhältnis der Schwingungszahlen ergibt sich für den Endzustand der Emission — wohl zufällig — in auffallend genauer Übereinstimmung mit der Rechnung: es beträgt für *Si* 29 : *Si* 28 0,9941 gegenüber 0,9942 berechnet und für *Si* 30 : *Si* 28 0,9887 gegenüber 0,9888 berechnet. Dagegen besteht für den Anfangszustand der Emission eine beträchtliche Diskrepanz.

Für die Beeinflussung des Rotationsterms, der bekanntlich die Lage der einzelnen Bandenlinien bestimmt, hat Kratzer, l. c. ebenfalls eine Formel angegeben, die sich folgendermaßen herleitet: Der Rotationsterm im $m$ten Quantenzustand lautet:

$$W_m = \frac{m^2 h}{8 \pi^2 I}. \qquad (5)$$

Darin bedeutet I das Trägheitsmoment der Molekel in bezug auf eine durch den Schwerpunkt gehende, zur Verbindungsachse der Kerne senkrechte Achse. Haben wir 2 Moleküle, von denen das eine die Kernmassen M_1 und M_2', das andere M_1 und M_2'' habe, so ist, wenn M_2' und M_2'' Isotopen sind, jedenfalls die Summe der Abstände der Kerne vom Schwerpunkt, d. h. der Abstand der beiden Kerne voneinander, für beide Moleküle derselbe, da er durch die Elektronenhülle bestimmt wird. Unter dieser Voraussetzung ergibt eine einfache Rechnung für das Verhältnis der Rotationsterme:

$$\frac{W_m'}{W_m''} = \frac{M_2''(M_1 + M_2')}{M_2'(M_1 + M_2'')}, \qquad (6)$$

nach (3): $\qquad = \varrho^2.$

Zum leichteren Isotop gehört also der größere Term, infolgedessen haben auch die einzelnen Linien, ebenso wie die Kanten, beim leichteren Isotop den größeren Abstand.

Als Schwingungszahlendifferenz entsprechender Linien ergibt sich:

$$\nu_m' - \nu_m'' = \Delta \nu_0'' + (\varrho^2 - 1)(\nu_m' - \nu_0''); \qquad (7)$$

der erste Teil, die Verschiebung der Nullinie der Bande, enthält im wesentlichen die Differenz der Oszillationszahl. Bringt man die Nulllinien zur Deckung, so ist der Abstand korrespondierender Bandenlinien einfach dem Abstand von der Nullinie proportional. Für diejenige Teilbande, für welche Anfangs- und Endzustand das Oszillationsquant null haben, fallen die Nullinien von vornherein praktisch zusammen.

Eine genauere im Anschluß an die Born-Hückelsche Bandentheorie abgeleitete Formel für die gleichzeitige Änderung von Oszillations- und Rotationsterm ist neuerdings anläßlich einer Diskussion der CuH-Banden von H. Bell (8) angegeben worden, doch kann auf ihre Wiedergabe verzichtet werden, da die Genauigkeit des Beobachtungsmaterials zu ihrer Anwendung nicht ausreicht.

Der 1. Nachweis des Isotopeneffekts beim Rotationsterm gelang R. S. Mulliken bei der Analyse der oben erwähnten BO- bzw. BN-Banden. Für ϱ^2 ergibt sich ein Wert von 1,0587, während die Theorie für BO als Träger 1,0593, für BN 1,0560 verlangt, so daß auch hieraus eine größere Wahrscheinlichkeit für BO folgt.

Die von R. Frerichs (9) und E. Bengtsson (10) gemessenen CuH-Banden zeigen ebenfalls Dublettstruktur. Diese wurde zwar anfangs von Frerichs als Analogon zur Dublettstruktur der Cyanbanden, also nicht als Isotopeneffekt, gedeutet. Für die Erklärung durch Isotopie spricht nach Mulliken (11) das Fehlen der Dublettstruktur im R-Zweig, im Gegensatz zu den Cyanbanden. Es erklärt sich nämlich bei Annahme eines Isotopeneffekts dieses Fehlen aus dem geringen Abstand der Linien des R-Zweigs von der Nullinie, so daß die Aufspaltung im Gegensatz zum P-Zweig unterhalb der Beobachtungsgrenze liegt. Ferner besteht bei der Bande 4280 Å.-E. eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem nach der einfachen Formel

$$\Delta \nu = (\varrho^2 - 1)(\nu_m - \nu_0)$$

berechneten Unterschied, da diese Bande gerade zum Übergang $O \rightarrow O$ des Oszillationsterms gehört. In einer Notiz in den Naturwissenschaften schließen sich Mecke (12) und Frerichs der Erklärung von Mulliken an, warnen aber gleichzeitig vor einer Überschätzung ihrer Meßgenauigkeit.

Eine Übertreibung der Anwendungsmöglichkeiten der Bandentheorie ist zweifellos in 2 Arbeiten von H. Nagaoka u. Y. Sugiura (13), sowie von H. Nagaoka, Y. Sugiura u. T. Mishima (14) enthalten. Nach der erstgenannten Arbeit sollen ein großer Teil der Linien von Atomspektren in Wirklichkeit Bandenlinien von vorübergehend gebildeten Molekeln sein, auf die dann die oben angeführten, nur für Banden geltenden Formeln für die Schwingungszahlendifferenz der Isotopen angewandt werden. Die Zahl der bei einem nicht ganz linienarmen Spektrum vorkommenden Frequenzdifferenzen ist aber so groß, daß rein zufällige Übereinstimmungen zwischen derart gebildeten Differenzen mit solchen, die aus den Isotopenformeln berechnet sind, nicht nur wahrscheinlich, sondern sicher auftreten müssen. Daß ferner sich unter den angeführten Linien altbekannte Serienlinien wie Li 4972 ($2p$—$3s$) und Li 4602 ($2b$—$4d$), sowie einige von K. W. Meißner inzwischen als Lymangeister erkannte ultrarote Neonlinien befinden, beweist am besten die Zufälligkeit der Übereinstimmungen von Rechnung und Beobachtung. Endlich sind die Frequenzen der sichtbaren Linien für die Kernschwingungsfrequenzen von Banden viel zu groß. Diese Theorie erfuhr daher allgemeine Ablehnung.

In der anderen Arbeit, deren Hauptteil übrigens rein experimenteller Natur ist und vor-

zügliche Präzisionsmessungen der Trabanten von Quecksilberlinien, deren Wert unabhängig von jeder Theorie bleibt, enthält, wird über die Entstehung der untersuchten Quecksilberlinien, unter denen sich auch die Resonanzlinie $1S-2p_2$ befindet, eine recht fremdartige Annahme gemacht. Die betreffenden Linien sollen nämlich nicht durch Bohrsche Übergänge zwischen stationären Bahnen, sondern durch Schwingungen im Kern bewirkt werden, in welchem ein Wasserstoffkern quasielastisch an den Kernrest gebunden gedacht wird. Für diese Schwingungen werden dann wieder die für den Oszillationsterm der Bandenspektren entwickelten Formeln angewandt. Auch hierbei muß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Differenzen als zufällig angesehen werden, wie besonders scharf G. Runge (15) dargelegt hat.

3. Linienspektren.

Die Veränderung der Rydbergzahl beim Übergang vom Spektrum des Wasserstoffs zu dem des ionisierten Heliums zeigt, daß die Mitbewegung des Kerns in Rechnung gesetzt werden muß. Für zwei Isotopen mit den Atomgewichten A' und A'' ergibt sich aus der Änderung der Rydbergzahl eine Schwingungszahlendifferenz:

$$\Delta \nu = \nu' - \nu'' = \frac{m}{M}\left(\frac{1}{A''} - \frac{1}{A'}\right)\nu' \qquad (8)$$

(m Masse des Elektrons, M Masse des Wasserstoffkerns). Zum leichteren Isotop gehört darnach die kleinere Frequenz. Diese Formel gilt aber, was im Hinblick auf manchen Mißbrauch derselben betont werden muß, nur für Einelektronensysteme; bei Mehrelektronensystemen wird die durch das Leuchtelektron hervorgerufene Mitbewegung des Kerns teilweise durch die Bewegung der andern Elektronen kompensiert, so daß für diese obige Formel eher eine obere Grenze angibt. Bei mittleren Atomgewichten wird die relative Aufspaltung $\frac{\Delta \nu}{\nu}$ aber bereits von der Größenordnung 10^{-6}, so daß die Aussichten auf eine experimentelle Bestätigung gering sind.

Während zwischen den Spektren von Ionium und Thorium nicht der geringste Unterschied beobachtet werden konnte, gelang es J. Merton (16) und L. Aronberg (17) unabhängig voneinander in guter Übereinstimmung bei den Linien von Bleiisotopen merkliche Unterschiede nachzuweisen; es ist bei der Bleilinie 4058 Å.-E.:

$$\lambda_{\text{Uranblei}} - \lambda_{\text{gew. Blei}} = 0{,}0050 \pm 0{,}0007 \text{ Å.-E.},$$
$$\lambda_{\text{gew. Blei}} - \lambda_{\text{Thoriumblei}} = 0{,}0023 \pm 0{,}0008 \text{ Å.-E.}$$

Ähnliche Unterschiede fand Merton auch zwischen den Linien von gewöhnlichem Thallium und solchem aus Pechblende, doch beurteilt hier Merton selbst die Realität wesentlich skeptischer als bei den Bleilinien. Die bei Blei gefundenen Unterschiede passen dem Vorzeichen nach zu der theoretisch zu erwartenden Änderung der Rydbergzahl, ihre Größe beträgt jedoch etwa das 100fache des zu erwartenden Wertes. Der große Unterschied dürfte daher weniger auf die Verschiedenheit der Kernmasse als auf die Verschiedenheit der Kernstruktur zurückzuführen sein, die sich in verschiedenen Abweichungen des Kernfeldes von dem einer einfachen Punktladung bemerkbar macht. Da wir über die Größenordnung dieser Verschiedenheit noch nichts wissen, rückt eine Erklärung der Trabanten von Spektrallinien durch Isotopen in den Bereich der Möglichkeiten, obwohl ihre Trennung wesentlich größer ist; gleichzeitig wird auch die Hoffnung erweckt, mittels der Trabanten noch isotop-isobare Elemente von stark verschiedenem Kernbau zu untersuchen.

Während in den älteren Arbeiten über die Feinstruktur von Spektrallinien jede schwache, in der unmittelbaren Nachbarschaft einer stärkeren Linie gelegene Spektrallinie als Begleiter (Trabant, Satellit) bezeichnet wird, müssen wir heute, nachdem die Multiplettstruktur zahlreicher Spektren bekannt ist, diejenigen Linien für den vorliegenden Zweck ausscheiden, welche in das normale Serienschema mit den Quantenzahlen n, k, j passen und die wir im Anschluß an die Nomenklatur von Sommerfeld Satelliten nennen wollen. Für die andere Art von Begleitern, die für die Frage der Isotopen allein in Betracht kommt, bleibt dann das Wort Trabant. Über diese Trabanten, insbesondere die der Quecksilberlinien existiert eine umfangreiche Literatur (18). Eine kritische Sichtung des ganzen Materials läßt nun aber mit Sicherheit schließen, daß auch diese Trabanten in keinem direkten Zusammenhang mit den Isotopen stehen. Zur Begründung dieser Behauptung läßt sich folgendes anführen:

1. Nach den Beobachtungen von Aronberg hat die Bleilinie 4058 Å.-E. im Spektrum von Uranblei denselben Begleiter wie im Spektrum von gewöhnlichem Blei.

2. Die Anzahl von Trabanten und die Zahl bekannter Isotopen ist bei den verschiedenen Elementen nicht symbat. Am schwersten wiegt in dieser Hinsicht die Einfachheit der Linien mancher Elemente wie Zn und Ne, die sicher Isotopen haben, da die Existenz von Trabanten bei „einfachen" Elementen noch die Möglichkeit isotop-isobarer Atome offen läßt.

3. Nach den Messungen von W. Mohammed, G. Wendt und F. Back sind die Zeemaneffekte der Trabanten von denen der Hauptlinie verschieden und treten bei starken Feldern Paschen-Backeffekte auf.

4. Nach einer Mitteilung in der Nature ist es A. E. Ruark, F. L. Mohler und R. L. Chenault (19) gelungen, aus der Linienaufspaltung die Termaufspaltung der Trabanten zu analysieren. Dabei zeigt es sich, daß die Zahl der Kombinationen größer ist, als wenn es sich um getrennte, den einzelnen Isotopen zugehörige Termsysteme handelte.

Wo mag nun die wirkliche Ursache der Trabanten liegen? Nachdem durch die Ruark-Mohler-Chenaultsche Analyse der Nagaokaschen Messungen gezeigt ist, daß es sich ebenso wie bei den normalen Multipletts um eine Aufspaltung der Terme handelt, ist der interessanten von G. Houston (20) vorgeschlagenen Erklärung, nach der die Linienaufspaltung durch periodische Intensitätsschwankungen während des Emissionsakts — analog einem Tonsender — verursacht sein soll, der Boden entzogen. Formal läßt sich die Hyperfeinstruktur durch Einführung einer neuen Quantenzahl J darstellen. Es fragt sich aber, was der Sinn dieser neuen Quantenzahl ist. W. Pauli jr. (21) nimmt an, daß die Differenzierung der Terme durch verschiedene Einstellungen des Elektronengebäudes zu einer ausgezeichneten Achse im Kern bewirkt sei. Von diesem muß daher, um einzelne diskrete Stellungen zu erhalten, angenommen werden, daß er ein Impulsmoment und damit ein magnetisches Moment besitzt und daß sein Feld das einer Punktladung und eines Quadrupols sei. Gegen diese Hypothese spricht aber, daß die Trabanten bei Uranblei dieselben sind wie bei gewöhnlichem Blei, obwohl der Kern doch sicher verschieden ist. Man müßte annehmen, daß die Unterschiede in dem Kernfeld beim Übergang von einem Isotop zu einem andern klein sind. Ferner müßte sich ein Moment des Kerns beim Durchgang von α-Strahlen durch die in Frage stehenden Atome bemerkbar machen. Solange für die Paulische Hypothese experimentelle Unterlagen fehlen, möchte Verf. eher annehmen, daß die Entstehung von Trabanten irgendwie mit der 18er oder 32er Schale als Rumpf zusammenhängt. Solange man nämlich, um keine Verwechslung mit Satelliten befürchten zu müssen, sich auf Spektren beschränkt, deren Struktur bekannt ist, gibt es mit Ausnahme der Paschenschen (22) 4_4-Terme im Al^+-Spektrum, denen auch Ruark, Mohler und Chenault eine Sonderstellung zuschreiben, keinen Trabanten bei einem Element mit einem Rumpf vom Edelgasbau. Auch die besonders viel untersuchte rote Lithiumlinie dürfte ein normales Dublett sein, der von A. S. King (23) und andern Beobachtern gefundene Begleiter in variablem Abstand, dürfte nach den Untersuchungen von T. Royds (24) durch komplizierte Selbstumkehr verursacht sein, während Mc Lennan und D. S. Ainslie (25) mit der Beobachtung eines Quartetts bei dieser Linie allein dastehen. Das chemische Verhalten der Elemente mit 18er Schale ist auch von dem der in derselben Spalte stehenden Elemente mit Edelgasrumpf so verschieden, daß ein Unterschied im Spektraltyp sehr wahrscheinlich ist. Besonders interessant wäre von diesem Gesichtspunkt die noch nicht untersuchte Feinstruktur der Goldlinien, bei denen in Analogie zum Quecksilber eine große Trabantenzahl zu erwarten ist.

Wenn die Kernstruktur sich wirklich in einer Änderung der Wellenlänge bemerkbar macht, ist zu erwarten, daß sich ein derartiger Effekt bei den Röntgenspektren in erhöhtem Maße zeigt, da ja die bei ihrer Entstehung beteiligten Elektronen dauernd dem Kern nahe sind. Indes fanden C. D. Cooksey und D. Cooksey durch Vergleich der $L\alpha_1$-Linie von Uranblei und gewöhnlichem Blei keinen Unterschied, der größer als 0,06 X.-E. gewesen wäre, was einem relativen Unterschied von 0,005 Proz. entspricht.

Nachtrag bei der Korrektur.

Inzwischen ist eine Arbeit von A. H. Pfund (27) erschienen, in welcher der Verfasser aus der Tatsache, daß die Zahl der Maxima selektiver ultraroter Reflexion bei KCl und KBr 2, bei KJ dagegen nur 1 beträgt, den Schluß zieht, daß die Maxima der Reststrahlen für die beiden Isotopen von Cl und Br verschieden sind. Da der Unterschied in den Wellenlängen der beiden Maxima viel größer ist, als der Gang der Wellenlängen mit dem Atomgewicht in der Reihe KCl, KBr, KJ erwarten läßt, wird auf eine Wirkung der Kernstruktur geschlossen. Eine solche Wirkung ist indes gerade bei den Schwingungen des Ionengitters am allerwenigsten zu erwarten. Außerdem spricht ganz entschieden gegen die Erklärung durch Isotope die Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima bei KCl und $NaCl$ gerade entgegengesetzt ist, so daß man entgegen allen bisherigen Erfahrungen annehmen müßte, daß das Mischungsverhältnis der Isotopen in den beiden Kristallen verschieden ist.

Zusammenfassung.

A. Bei Bandenspektren kann der Isotopeneffekt sowohl im Oszillations- als im Rotationsterm als sicher nachgewiesen an-

gesehen werden. Seine Größe gibt in manchen Fällen Aufschluß über die Träger der Spektren, insbesondere zeigt es sich so, daß bei den Bandenspektren der Metalle die Hydride besonders häufig als Träger fungieren.

B. In den Linienspektren wurde bisher nur im Fall der Bleiisotopen eine kleine Wellenlängendiffereuz beobachtet, die aber immerhin für eine Erklärung durch Änderung der Rydbergzahl zu groß ist und auf eine Wirkung der Kernstruktur hinweist.

C. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Trabanten von Spektrallinien und den Isotopen besteht nicht.

Literaturverzeichnis.

1) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 460, 1920; A. Haas, Zeitschr. f. Phys. **4**, 68, 1921.
2) F. W. Loomis, Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920.
3) R. S. Mulliken, Nature **113**, 423, 1924.
4) E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.
5) L. Grebe u. H. Konen, Physik. Zeitschr. **22**, 546, 1921.
6) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 120, 1915.
7) —, ebenda (A) **89**, 187, 1913.
8) H. Bell, Phil. Mag. **49**, 23, 1925.
9) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **20**, 170, 1923.
10) E. Bengtsson, Zeitschr. f. Phys. **20**, 229, 1923.
11) R. S. Mulliken, Nature **113**, 489, 1924.
12) R. Mecke u. R. Frerichs, Naturw. **12**, 812, 1924.
13) H. Nagaoka u. Y. Sugiura, Jap. Journ. of Phys. **2**, 167, 1924.
14) — u. T. Mishima, Jap. Journ. of Phys. **2**, 121, 1924.
15) C. Runge, Nature **113**, 781, 1924.
16) R. Merton, Proc. Soc. (A) **91**, 198, 1915; **96**, 388, 1920; **100**, 84, 1921.
17) L. Aronberg, Astrophys. Journ. **27**, 96, 1918.
18) Vgl. insbesondere Janitzki, Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906; **29**, 833, 1909; W. Mohammed, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1914; G. Wendt, Ann. d. Phys. **37**, 535, 1912.
19) E. Ruark, F. L. Mohler u. R. L. Chenault, Nature **114**, 575, 1924.
20) G. Houston, Edinbourgh Proc. **36**, 199, 1916.
21) W. Pauli jr., Naturw. **12**, 742, 1916.
22) F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 537, 1923.
23) A. S. King, Astrophys. Journ. **44**, 169, 1916.
24) T. Royds, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 360, 1925.
25) J. C. Mc Lennan u. D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 342, 1922.
26) G. D. Cooksey u. D. Cooksey, Phys. Rev. **11**, 327, 1920.
27) A. H. Pfund, Proc. Nat. Ac. America **11**, 41, 1925.

Jena, Physikalisches Institut, März 1925.

(Eingegangen 13. März 1925.)

BESPRECHUNGEN.

L. Lichtenstein. Neuere Entwicklung der Theorie partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung vom elliptischen Typus. Gr. 8⁰. 56 S. Sonderausgabe aus Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, Bd. II. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1924.

Als Referent im Jahre 1899 sein Enzyklopädiereferat über Randwertaufgaben bei partiellen Differentialgleichungen verfaßte, stand die Entwicklung dieses Gebietes in ihren Anfängen. Die Hauptfortschritte setzten erst ein im zeitlichen, und wie Referent sich schmeichelt, auch im ursächlichen Zusammenhang mit jenem Referat, als Hilbert die Randwertaufgaben in die Sprache der Integralgleichungen umgoß. Eine neue Bearbeitung dieses Gebietes war daher notwendig.

Herr Lichtenstein, der in den letzten Jahren die strengen Approximationsmethoden mit besonderem Erfolg ausgearbeitet hat, war der gegebene Mann für die Neubearbeitung und hat sich seiner Aufgabe mit gewohnter Energie unterzogen.

Das Interesse der Darstellung beruht auf der mathematischen Strenge und Lückenlosigkeit der Existenzbeweise. Auf die praktischen Bedürfnisse des Physikers nehmen die hier geschilderten Integrationsmethoden naturgemäß keine Rücksicht. Andererseits darf betont werden, daß gerade diese Methoden ihren Ursprung aus der mathematischen Physik nicht verleugnen. Es sind im Grunde erweiterte Methoden der Potentialtheorie, in denen z. B. der Greensche Satz und die Greensche Funktion eine hervorstechende Rolle spielen. Oder es handelt sich um eine möglichst weitgehende Verallgemeinerung und Verschärfung der von den schwingenden Membranen her bekannten Sätze über Eigenwerte und Eigenfunktionen.

Der Artikel beschränkt sich nicht auf lineare partielle Differentialgleichungen, sondern greift auch die viel schwierigeren nichtlinearen Probleme an.

A. Sommerfeld.

F. Auerbach, Die Methoden der theoretischen Physik. 8⁰. X u. 436 S.. Mit 150 Figuren. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1925. M. 13.—, geb. M. 15.—.

Das Buch ist für den Studenten als Vorbereitung und als Einführung in die theoretische Physik geschrieben. Der Verfasser stellt sich die dankenswerte Aufgabe, eine Brücke von der reinen Mathematik, wie sie der Student in den ersten Semestern lernt, zu den Anwendungen in der theoretischen Physik zu bauen, und ich glaube, daß der in dem Buche eingeschlagene Weg vielen Studierenden das Eindringen in die theoretische Physik erleichtern wird. Nach allgemeinen Ausführungen in den ersten zwei Kapiteln behandelt das dritte Kapitel Anwendungen der Elementarmathematik in der Physik, unter anderem die Verwendbarkeit diaphantischer Gleichungen beim Abbeschen Dilatometer. Das vierte Kapitel soll in Kürze die wichtigsten Resultate der Differenzen-Differential- und Integralrechnung in Erinnerung bringen, den Abschluß des Kapitels bilden eine erste Einführung der Kugelfunktionen, Zylinderfunktionen und der elliptischen Funktionen, sowie ein ganz kurzer Bericht über die ersten Elemente der analytischen Funktionen. In Kapitel V wird das Notwendigste über gewöhnliche Differentialgleichungen gebracht, im Mittelpunkt stehen hier naturgemäß die Schwingungsgleichungen. Kapitel VI, das umfangreichste, ist den

partiellen Differentialgleichungen gewidmet; zunächst werden die Saitenschwingungen und Wärmewellen in bekannter Weise besprochen, dann einiges über die Potentialgleichung gebracht (Methode der Spiegelbilder und der konformen Abbildung), schließlich wird die schon früher eingeführte Zerlegungsmethode der partiellen Differentialgleichungen weiter ausgebaut, wobei die Bedeutung der Kugelfunktionen und Besselschen Funktionen klar hervortritt. In Kapitel VII leitet der Greensche Satz zu Integralgleichungen und anderen Funktionalgleichungen über, Kapitel VIII entwickelt die statistischen Methoden. Das letzte Kapitel bringt gleichsam als Nachtrag einige Ausführungen über graphische Methoden zur Auswertung von Integralen und zur Auflösung von Gleichungen sowie die Elemente der Vektorrechnung.

Das vorliegende Buch ist aus Vorlesungen entstanden, die der Verfasser seit 20 Jahren hielt. Es drückt sich diese Tatsache in der guten Lesbarkeit des Buches aus und so kann das Werk dem jungen Studenten warm empfohlen werden. E. Hilb.

P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen. Gr. 8⁰. I. Teil: IX u. 383 S., II. Teil: VI u. 346 S., III. Teil: V u. 397 S. m. 64 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1924. M. 64.—, geb. M. 71.—.

In dem vorliegenden Band des Handbuches der allgemeinen Chemie ist mit dem Streben nach Vollständigkeit ein enormes Material gesammelt, das in erster Linie zwar für den Physikochemiker von Bedeutung ist, aber auch vieles enthält, was den Physiker angeht; sei es auch nur die zum Überfluß erwiesene Tatsache, wie fruchtbar die Anwendung einer nach Form und Leistung klassischen physikalischen Messungsmethode werden kann. Das Werk Waldens stellt eine neue außerordentliche Leistung des unermüdlichen Verfassers dar und wird der Grundstock für die lexikalische Registrierung des unheimlich anschwellenden Versuchsmaterials bleiben. Das Methodische, als für den messenden Physiker Interessanteste, ist dem Charakter des Werkes entsprechend nur kurz zu Anfang behandelt, obwohl sich auch hier die Literatur der neueren Verbesserungen ziemlich vollständig findet. Dieses Gebiet wird also nach wie vor dem „Kohlrausch-Holborn" vorbehalten bleiben. Die Behandlung des Stoffes ist flüssig und in die Form von Monographien über die Teilfragen gebracht, so daß zum Vorteil des Lesers Wiederholungen nicht gescheut werden. An manchen Stellen hätte man sich eine tiefer eindringende Kritik der theoretischen Tragweite wünschen können, die den experimentellen Tatsachen zugesprochen werden kann. Genannt seien in dieser Beziehung die Abschnitte über Überführungszahlen und den Dissoziationsgrad. Das Bedürfnis nach einer kritischen Analyse ist bei dem Vordringen der neueren elektrostatischen Ionentheorie um so größer, als die von der klassischen Theorie gebildeten und einer Generation von Forschern in Fleisch und Blut übergegangenen Begriffe und Denkschemen teilweise ihre Bedeutung wechseln bzw. verlieren. Nach den mehr allgemeinen Kapiteln des ersten Teiles (z. B. Einfluß von physikalischen Faktoren auf das Leitvermögen, Ionenchemie, Überführungszahlen, Kohlrauschs Gesetz) enthält Teil II die tabellarische Zusammenstellung der Messungen in allen Lösungsmitteln und bei allen Temperaturen, während Teil III wichtige spezielle Fragen behandelt. Ein gutes Register gibt dem Werk besondere Brauchbarkeit als unentbehrliches Nachschlagebuch. Die gesicherte Fortführung derartiger auf Vollständigkeit angelegter Sammlungen größerer Tatsachengebiete scheint eine wichtige Aufgabe der wissenschaftlichen Organisationen zu sein.

L. Ebert.

Dionys von Milhály, Das elektrische Fernsehen und das Telehor. Durchgesehen und mit einem Vorwort von Dr. E. Nesper. gr. 8⁰. 114 S., 71 Abb. Berlin, M. Krayn. 1923.

Das Buch gibt eine sehr anschauliche Schilderung zunächst der Versuche der letzten 20 Jahre — vom Kornschen Bildtelegraphen angefangen —, das Problem des Fernsehens zu lösen. Die kritische Darstellung bildet die Einführung in die eigenen Versuche des Verfassers, dem es trotz sehr erschwerter Arbeitsverhältnisse mit verhältnismäßig primitiven Mitteln gelungen ist, die problematischen Schwierigkeiten des Fernsehens prinzipiell zu beseitigen. Es ist ihm auch mit dem letzten seiner primitiven Apparate geglückt, das Fernsehen in der einfachsten Form zu verwirklichen (S. 100). Die noch zu überwindenden Schwierigkeiten sind — im Gegensatz zu früheren Versuchen — nicht prinzipieller, sondern mehr technischer Natur (Lichtquellen genügender Intensität, lichtstarker Objektive usw.). Sein Hauptverdienst besteht darin, daß er die Konstruktionselemente des Fernsehens, die Selenzellen mit ausreichend kleiner Trägheit, die Ausbildung des Schleifenoszillographen mit genügender Empfindlichkeit bis annähernd 100000/sec Schwingungsfähigkeit und als wichtigstes seine Synchronisierungseinrichtung durchbildete. Mittelst dieser Einrichtungen ist es möglich, ein Bild von 10 mal 10 cm in Streifenelemente von 1/100 mm Breite zu zerlegen, d. h. eine Feinheit der Bildzeichnung zu erhalten, die beträchtliche Vergrößerungen zuläßt. — In welcher Form nun bei der endgültigen Ausführung des „Telehors" Schwierigkeiten auftreten werden, bleibt dahingestellt, jedenfalls kann das Buch dem Physiker empfohlen werden, den eine kurze, klare Darlegung aller Lösungsversuche des Problems in diesem Jahrhundert interessiert und den die Verfolgung der Gedankengänge eines Erfinders von Anfang an bis zum Erfolg zu fesseln vermag

A. Goetz.

H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems. 8⁰. VII u. 117 S. Berlin, J. Springer. 1923. Geh. M. 5.—.

Diese kleine Monographie ist in gewissem Sinne eine Ergänzung zu Weyls bekanntem Buche: „Raum, Zeit, Materie". Entstanden ist sie aus acht Vorlesungen, die Weyl 1922 in Barcelona und Madrid gehalten hat. Diese nehmen etwa die Hälfte des Buches ein; die zweite Hälfte wird durch zwölf Zusätze gebildet, in denen gewisse, in den Vorlesungen nur angedeutete tieferführende mathematische Fragen behandelt werden. Hervorzuheben sind besonders die Zusätze 3 und 8, die in ausgezeichneter Klarheit einen Abriß der Integrabilitätstheorie totaler Differentialgleichungen und der Lieschen Theorie kontinuierlicher Transformationsgruppen bringen. Die Vorlesungen selbst zerfallen in drei Gruppen. Die erste einleitende Vorlesung steht für sich. Sie spitzt die mathematische Analyse des Raumproblems zu auf die Untersuchung der Raumstruktur und zeigt, wie in der Mathematik aus dem Kontinuum der reellen Zahlenquadrupel $x_0\ x_1\ x_2\ x_3$ vermöge der Begriffe der geraden Linie und des Nullelements die Euklidisch-Minkowskische Welt hervorgeht. Die zweite bis vierte Vorlesung sind der Infini-

tesimalgeometrie gewidmet. Unter ausgiebiger Heranziehung des Begriffes der Parallelverschiebung werden die Riemannsche und die darüber hinausgehende Weylsche Geometrie, in der auch die Längen nicht mehr fernvergleichbar sind, aufgebaut. Diese drei Vorlesungen haben viele Berührungspunkte mit den entsprechenden Abschnitten in „Raum, Zeit, Materie". Den Höhepunkt des Buches bildet die gruppentheoretische Analyse des Raumproblems in der 5. bis 8. Vorlesung. Es wird gezeigt, daß die in der wirklichen Welt auf Grund einer nicht ausgearteten quadratischen Differentialform herrschende Metrik in gewissem Sinne einzig ist.

Bei einem Verfasser wie Weyl braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß alle Fragen in tiefgründiger und dabei doch übersichtlicher und ästhetisch befriedigender Form behandelt werden. Die Lektüre des sorgfältig ausgestatteten Buches ist ein Genuß. R. Courant.

J. Rosenthal, Praktische Röntgenphysik und Röntgentechnik. 2., umgearbeitete Auflage. 8⁰. 256 S. Mit 245 Abb. u. 5 Tafeln. Leipzig, J. A. Barth. 1925. Geb. M. 17.—

Es muß als ein sehr glücklicher Griff bezeichnet werden, daß aus dem dreibändigen „Rieder-Rosenthalschen Lehrbuch der Röntgenkunde" die Kapitel „Praktische Röntgenphysik" und „Röntgentechnik" als Sonderabdruck herausgegeben und so einem weiteren Kreise von Interessenten zugänglich gemacht wurden.

Der erste Teil gibt zunächst, von der Laueschen Entdeckung ausgehend, einen Bericht über die Röntgenspektrographie, alsdann über die Entstehung der Röntgenstrahlen und die Wirkungsweise der Röhrentypen, über die Eigenschaften der R. Str., insbesondere ihre Absorbierbarkeit und ihre physikalischen und chemischen Wirkungen. Sehr ausführlich werden die Eigentümlichkeiten der Röntgenbilder und die technischen Mittel zur Erzielung möglichst scharfer und kurzzeitiger Aufnahmen erörtert.

Der zweite, umfangreichere, Teil erläutert in sehr gründlicher, das Neueste berücksichtigender und kritisch vergleichender Weise 1. die verschiedenen Methoden der Hochspannungserzeugung, 2. die Röhrentypen und ihre speziellen Ausführungen und gibt 3. eine reichhaltige Übersicht über die für den Mediziner notwendigen Hilfsapparate.

Das Werk ist höchst anziehend und fesselnd durch die historisch orientierte Darstellung: An vielen Stellen des Buches bekommt der Leser die Forscher und Erfinder mit ihren eigenen Worten in gut kenntlichen Zitaten zu hören — der Abschnitt über Absorption z. B. schließt sich eng an Röntgens Arbeiten an — und findet viele Hinweise und Literaturangaben. Natürlich kehrt das Buch den Zweckmäßigkeitsstandpunkt besonders hervor: Der Vergleich von Methoden und Apparaten erfolgt stets nach dem Gesichtspunkt des Verwendungszwecks und der Wirtschaftlichkeit, die physikalische Erläuterung geht Hand in Hand mit der Besprechung der einschlägigen Instrumente, die noch nicht oder noch unvollkommen gelösten Aufgaben werden als solche scharf umrissen. In diesem Zusammenhange wird ohne weiteres deutlich, daß der Verfasser an der Entwicklung der Röntgentechnik selber einen wesentlichen Anteil hat. Schließlich sei bemerkt, daß sich das Werk durch eine Fülle trefflicher Abbildungen auszeichnet. E. Nies.

Bucky, G., Die Röntgenstrahlen und ihre Anwendung. (Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 556.) 2., verm. und verb. Aufl., kl. 8⁰. IV u. 120 S. Mit 95 Abb. im Text und auf 4 Tafeln. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1924. Geb. M. 1.60.

Das fesselnd und unterhaltend geschriebene Büchlein behandelt auf engem Raum in leichtfaßlicher Weise die wichtigsten physikalischen Voraussetzungen für das Verständnis der Röntgenapparate, berichtet sodann über die verschiedenen Röhrentypen und das für ihren Betrieb notwendige Zubehör. Die Natur der Röntgenbilder wird erörtert und die in der Medizin wichtigen Hilfsapparate zu ihrer Verbesserung besprochen. Schließlich wird über die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Medizin und in anderen Gebieten eine Übersicht geboten.

Das Werkchen ist vom Standpunkt des praktischen Röntgenarztes geschrieben und vor allem für den Mediziner von Interesse. Der Physiker hätte manchen Einwand zu machen, doch muß er durchweg ein erfreuliches Streben nach physikalisch begründender Darstellung anerkennen. E. Nies.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. Richard Kuhn für Chemie, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ing. Adalbert Löwenbein für organische Chemie, an der Universität München Dr. Fr. Reindel für organische Chemie, an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Friedrich Müller für Elektrochemie und physikalische Chemie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Franz Halla für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Professor der Chemie an der Universität Frankfurt Dr. Burckhardt Helferich zum ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald, der Privatdozent der Physik an der Universität Berlin Dr. Gustav Hertz (zurzeit nach Holland beurlaubt) zum nichtbeamteten a. o. Professor ebenda, der a. o. Professor an der Universität Kiel Dr. Paul Horrmann zum ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig.

Gesuche.

Experimentalphysiker,

langjähriger, wissenschaftlicher Assistent, vertraut mit Röntgenspektrographie und Hochvakuum, sowie elektrotechnisch wohl erfahren, sucht Stellung in Industrie. Angebote unter **S. H. 637** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift ⟨S. Hirzel⟩ in Leipzig, Königstraße 2, erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 10. 15. Mai 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 12 am 5. Juni 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Kristallen.

Von Herbert Lenz.

Es soll kurz über zwei Versuche berichtet werden, die im Rahmen einer Arbeit, über lichtelektrische Leitung in Kristallen unter Leitung von Herrn Geheimrat Wien gemacht wurde.

1. Aus den Arbeiten von den Herren Gudden und Pohl in Göttingen ist bekannt, daß lichtelektrisch im Innern von Kristallen durch Bestrahlung ausgelöste Elektronen von einer an den im Dunkeln isolierenden Kristall angelegten Spannung weggeführt werden können.

Diese Elektronen wandern auch durch dunkle Teile des Kristalles hindurch. Herr Lenard wies darauf hin, daß die Frage der Elektronenleitung im Kristall zu einem Problem des Hineinbringens von freien Elektronen in den Kristall wird. Auf Anregung von Herrn Privatdozent Dr. Rüchardt in München wurde der Versuch gemacht Kathodenstrahlen im Vakuum in einem Kristall, an dem Spannung liegt, hineinzuschießen.

Versuchsanordnung: Eine einfache Kathodenröhre mit seitlicher Anode wurde durch Kapsel-, Vollmer- und Diffusionspumpe evakuiert. Zur Druckregulierung war sie durch eine Kapillare mit einem Zwischenvakuum verbunden. Wenn größere Intensitäten nötig waren, wurde mit einer Glühkathodenröhre gearbeitet. Betrieben wurde die Röhre mit einer 16plattigen Influenzmaschine oder einem Induktorium. Die Kathodenstrahlen durchliefen einen metallischen, geerdeten Zylinder und traten in den Kanal eines metallischen Messingblockes ein, der besonders geerdet war und trafen dann auf eine etwa 2 mm dicke Kristallplatte, die außen auf den Messingblock aufgekittet war und das Rohr nach außen abschloß. Zwei geerdete Metallzylinder, Wasserwiderstände vor der Influenzmaschine und Aufstellung derselben hinter einem großen geerdeten Metallschirm erwiesen sich als nötig, um störende Schwingungen von den Zuleitungen zu dem empfindlichen Galvanometer fernzuhalten. Die Kathodenstrahlen würden aber den Kristall, der ja isoliert, im Augenblick auf die Spannung der Röhre aufladen; denn im günstigsten Falle wird ein verschwindend kleiner Bruchteil derselben eindringen und eine Leitung hervorrufen. Der bei vorliegender Anordnung auf den Kristall treffende Kathodenstrahlstrom wurde einmal gesondert gemessen und von der Größenordnung 10^{-6} Ampère gefunden, also 10000 mal größer als lichtelektrische Ströme in Kristallen beobachtet werden. Durch die Aufladung entsteht also eine hohe Spannung am Kristall, die weit über der kritischen Grenze des einsetzenden Dunkelstromes liegt und durch Gitterstörung einen starken elektrolytischen Strom erzeugt, der alle Messungen unmöglich macht und den Kristall zerstört. Deshalb wurde die Seite des Kristalls, auf die die Kathodenstrahlen aufprallen, durch Kathodenzerstäubung schwach versilbert und zwar so, daß der Zinkblendekristall noch vollkommen durchsichtig war und im auffallenden Lichte einen Spiegel zeigte. Der Silberbelag stellt einen guten Kontakt mit dem durchlochten Messingblock her und leitet die überschüssigen Elektronen zur Erde ab. Nur die Elektronen, die vermöge ihrer Geschwindigkeit den dünnen Silberspiegel durchschlagen, können in den Kristall wirklich eindringen und als freie Elektronen umherirren. Der Belag mußte öfter erneuert werden, da die aufprallenden Elektronen nach kurzer Zeit alles Silber

restlos verdampften und der Kristall dann wieder isolierte. Leider kann die Dicke des Silberbelages nicht exakt definiert werden. Auf die Außenseite des Kristalls war als Elektrode ein Stanniolstück gegenüber dem Kanal aufgeklebt, von dem eine sorgfältig in Metallrohre gelegte Leitung über ein empfindliches Galvanometer zu dem einen Ende einer Hochspannungsbatterie führte, die am anderen Ende geerdet war. Damit war der Stromkreis hergestellt: Der Messingblock als die eine geerdete Elektrode, Kristall, Stanniolelektrode, Galvanometer, Batterie, Erde.

Folgende Vorversuche wurden gemacht:

1. Der Kristall isolierte ohne Kathodenstrahl vollkommen.
2. Bei Bestrahlung mit einer Nernstlampe von außen zeigte er einen lichtelektrischen stationären Primärstrom von etwa 3×10^{-9} Ampère.
3. Führte man die Leitung von der äußeren Elektrode über das Galvanometer direkt zur Erde, also ohne Spannung an den Kristall zu legen und beschoß nun die Kathodenstrahlen, so zeigte sich im Galvanometer kein Ausschlag.

Damit ist bewiesen, daß reine Versuchsbedingungen vorliegen, und daß Störungen nicht mehr möglich sein können. Nun wurden bei einer anliegenden Spannung von etwa 1000 Volt am Kristall Kathodenstrahlen von etwa 10000 Volt Geschwindigkeit darauf geschickt. Der erwartete Effekt trat deutlich ein, als ein Strom von der Größe $3 - 30 \times 10^{-10}$ Ampère, je nach Dicke des Silberbelages. Bei zu starker Bestäubung blieb der Effekt aus, wie zu erwarten war. Es war dabei ganz gleich, ob man außen an den Kristall das positive oder negative Ende der Batterie anlegte. Mit anderen Worten: Die einmal in den Kristall eingedrungenen freien Elektronen werden von der angelegten Spannung je nach dem Vorzeichen in der Richtung oder entgegen der Richtung der auftreffenden Kathodenstrahlen fortgeführt. Die Abhängigkeit dieses Effektes von der Kristalldicke, Größe der Spannung und der Röhrenspannung hätte noch untersucht werden können. Davon wurde vorläufig Abstand genommen mangels einer lohnenden theoretischen Verwertungsmöglichkeit der Ergebnisse. Daß der neue Effekt wirklich dem lichtelektrischen Primärstrom entspricht, ist zwar wahrscheinlich, könnte aber erst behauptet werden, wenn es gelänge einen Halleffekt derselben Größe zu finden, wie ich ihn beim Lichtstrom gemessen habe[1]).

1) Lenz, Über den Halleffekt des lichtelektrischen Primärstromes bei isolierenden Kristallen. Diese Zeitschrift 25, 435–439, 1924.

Es wird aber technisch sehr schwierig sein mit Kathodenstrahlen in starken magnetischen Feldern von vielen tausend Gauß einwandfrei zu arbeiten.

Im Anschluß daran wurden dieselben Versuche mit Kanalstrahlen gemacht. Daß Elektronen die Oberfläche des Kristalls durchschlagen und eindringen, erschien erklärlich. Kanalstrahlteilchen müssen infolge ihrer Größe von der Silberschicht zurückgehalten und ihre Ladung abgeleitet werden. Merkwürdigerweise trat trotzdem ein Effekt auf, wenn auch schwächer als bei der Beschießung mit Kathodenstrahlen. Ob zur Erklärung des Effektes etwa durch Aufprall der Kanalstrahlteilchen entstehende Sekundärelektronen herangezogen werden können, kann erst durch besondere Versuche entschieden werden. Das Verhältnis von Kathoden- zum Kanalstrahleffekt scheint beim Induktor ein anderes zu sein als bei der Influenzmaschine. Das liegt daran, daß der Induktor nicht gleichrichtet, und also keine reinen Kanalstrahlen, sondern Kanal- und Kathodenstrahlen in jeder Richtung sendet.

Dieselben Versuche hätten am Diamanten ausgeführt werden müssen, was aber wegen der leicht möglichen Trübung derselben durch Kathodenstrahlen vorläufig unterblieb, bis reichliches Versuchsmaterial zur Verfügung stehen wird.

Dagegen wurde an Quarz untersucht, ob etwa auch lichtelektrisch nichtempfindliche Stoffe den Effekt zeigen, ob also die Isolatoren nur darum keinen elektrischen Strom leiten, weil die angelegte Spannung keine freien Elektronen in das Gitter hineindrücken kann. Es konnte nicht der geringste Effekt nachgewiesen werden. Auf weitere Aufklärung dieser interessanten Fragen mußte vorläufig verzichtet werden.

Wegen der Undefiniertheit der Dicke des Silberspiegels ist es schwer den neuen Effekt als Funktion der Stromstärke und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu untersuchen. Diesbezügliche Versuche wurden mit einer Glühkathodenröhre ausgeführt. Der Effekt setzte bei etwa 5000 Volt meßbar ein und stieg mit der Spannung stark an. Bei 20000 Volt Geschwindigkeit waren starke Ströme der Größenordnung 10^{-8} Ampère wie beim gewöhnlichen lichtelektrischen Effekt vorhanden.

Es folgt hier eine Skizze der Versuchsanordnung und eine Übersicht der Ergebnisse.

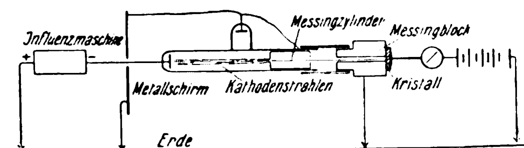


Fig. 1.

Tabelle.

Kristall: Strahlen → + ▨ — 1400 Volt, ↓ Erde			Kristall: Strahlen → — ▨ + 1400 Volt, ↓ Erde	
	Ströme in 10^{-10} Amp.			
1. Influenzmaschine.				
	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen
Ohne Spannung	0	0	0	0
Mit Spannung	30	6	24	6
2. Induktor.				
Ohne Spannung	0	0	0	0
Mit Spannung	8	12	8	6

2. Bei Versuchen über die Temperaturabhängigkeit des Halleffektes mußte festgestellt werden, daß der lichtelektrische Primärstrom bei der Temperatur der flüssigen Luft (-191^0) bei Zinkblende vollkommen, beim Diamanten bis auf einen Bruchteil verschwand. Deshalb erschien es nötig, erst einmal die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu untersuchen. Der Kristall wurde zwischen zwei auf Hartgummi isolierte Messingelektroden gesetzt und entweder direkt in die flüssige Luft getaucht oder für höhere Temperaturen mit einem doppelwandigen Ölthermostaten erwärmt. Die Temperaturmessung geschah mittels Thermoelement und soweit als möglich durch Thermometer. Daß die flüssige Luft etwa nicht das wirksame Licht absorbiert, wurde dadurch nachgewiesen, daß in den Strahlengang ein Dewargefäß mit flüssiger Luft gebracht wurde, bei dem ein Teil des Silberbelages ausgespart war. Wie zu erwarten war, wurde der Strom dabei nicht erheblich geschwächt. Es empfahl sich, dazu nicht die immer noch unreine Münchner Luft, sondern die reine Luft des oberbayerischen Hochlandes zu verwenden, die ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrat Linde verdanke.

Es standen ein Diamant und mehrere *ZnS*-Kristalle zur Verfügung. Mit steigender Temperatur stieg der lichtelektrische Strom bei konstanter Beleuchtung und Spannung linear an. Von 82^0 bis etwa 135^0 absolute Temperatur war der Strom beim Diamanten von der Temperatur unabhängig. Bei *ZnS* verschwand der Strom vollkommen bei einer Temperatur, die von Kristall zu Kristall etwas verschieden war, im Bereich zwischen $125-145^0$ absolut. Da bei tiefen Temperaturen der störende elektrolytische Dunkelstrom wegbleibt, konnten hohe Spannungen angelegt werden, ohne den Kristall zu gefährden. Auch bei 20000 Volt/cm verschwand der Strom bei der Zinkblende. Die beiden Kurven geben die Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur für Zinkblende und Diamant an.

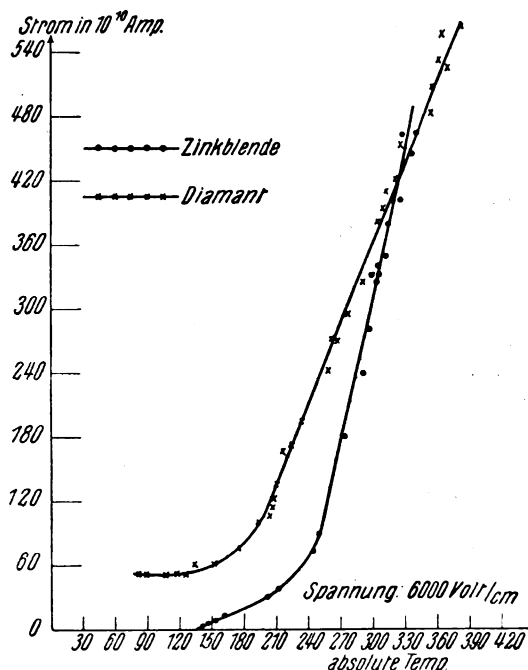


Fig. 2.

Damit ist einwandfrei erwiesen, daß der sogenannte lichtelektrische Strom nicht durch Beleuchtung allein entsteht, sondern auch eine thermische Anregung erfordert. Man sollte ihn thermo-lichtelektrischen Strom nennen. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen metallischen Leitfähigkeit, die ja mit abnehmender Temperatur bis zur Supraleitfähigkeit hin enorm zunimmt, liegt hier ein Elektronenstrom vor, der mit sinkender Temperatur abnimmt, sogar verschwindet. An eine theoretische Deutung dieses Verhaltens konnte bisher nicht gedacht werden.

Um die Bedingungen für den Durchgang der Elektronen durch Kristalle näher zu untersuchen, wurde noch folgender Versuch ausgeführt.

Der Kristall wurde teilweise mit einem undurchlässigen Schirm bedeckt, so daß das Licht nur auf einen Teil der Kristallplatte fällt, die Elektronen also durch einen unbelichteten Teil hindurchgehen müssen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gudden und Pohl wurde beobachtet, daß die Elektronen auch den unbelichteten Kristall zu durchdringen vermögen.

Die Richtung des Spannungsgefälles zeigte jedoch, daß in dem unbelichteten Teil kein erheblich höheres Spannungsgefälle herrscht als in dem belichteten. Es ist eine wesentlich größere elektrische Kraft erforderlich, um die Elektronen durch den unbelichteten Teil des Kristalls zu treiben.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Mai 1925.)

Theorie der Erzeugung von sehr kurzen elektromagnetischen Wellen mittels Elektronenröhren.

Von Josef Sahánek.

1. Zur Erregung von elektromagnetischen, in der Radiotelegraphie gebrauchten Oszillationen benutzt man Strombahnen mit fallender Charakteristik.

In neuerer Zeit sind mehrere Methoden zur Erzeugung von sehr hohen Frequenzen aufgekommen, deren Erklärung sich bisher noch nicht ganz befriedigend erweist. Es sind dies folgende Methoden: die Barkhausen-Kurzsche[1]), die R. Whiddingtonsche[2]), die G. Breitsche[3]), die Methode A. Žáček[4]) und die von Gill und Morrell[5]). Diesen Methoden schließen sich Erklärungen an, die entweder von den Autoren direkt herstammen, oder von Forschern, die sie bereits angewendet haben. Die Mehrzahl dieser Darstellungen berücksichtigt einerseits nicht sämtliche wichtige Seiten des in der Vakuumröhre sich abspielenden Vorgangs, anderseits fällt bei denselben die theoretische Auffassung desselben Vorgangs folgerichtig zu eng aus. In dieser Weise ist die Mehrzahl der Theorien sichtlich bestrebt, nur die Abhängigkeit der Frequenz der Oszillationen von den Faktoren der Röhre zu präzisieren, setzt aber keineswegs die Bedingungen der Möglichkeit der Oszillationen fest. Das Ziel dieser Arbeit ist:

Eine für die Berechnung günstige, einigen von den oben zitierten Methoden verwandte Theorie zu entwickeln, die den Vorgang in der Röhre erfaßt, und zwar unter einfachen Voraussetzungen, deren Einfluß auf die Folgerungen der Theorie hin zu prüfen man mit aller möglichen Präzision imstande wäre. Ferner: Diese Theorie durch eine experimentelle Prüfung der sich aus ihr ergebenden Folgerungen zu bestätigen und die Möglichkeit ihrer Anwendung auf andere Methoden zu erweisen.

2. Man hat folgende Anordnung erwogen (Fig. 1). An eine Dreielektrodenröhre — Kathode

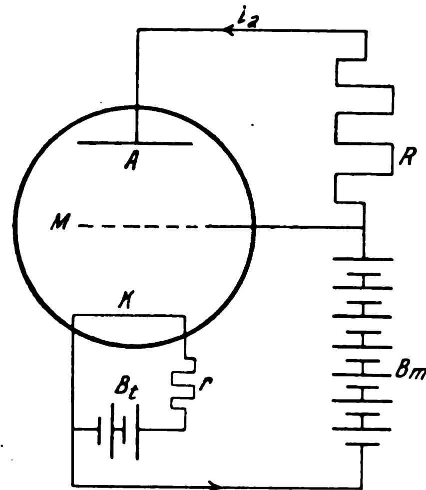


Fig. 1.

(Heizfaden) K, Gitter G, Anode A — ist außer der Heizbatterie eine Gitterbatterie angeschlossen, durch welche das Gitter mit dem negativen Ende der Kathode verbunden ist und das Gitter auf Potential V_G gehalten wird. Das Gitter ist mittels des veränderlichen Widerstands R mit der Anode verbunden. Erhitzt man die Kathode (zwischen den Enden der Heizfaden besteht hierbei der Spannungsunterschied V_t) und schaltet man die Gitterbatterie ein, so erhält die Ladung, welche die glühende Kathode aussendet, im Raum KM eine gewisse durch V_G bestimmte kinetische Energie. Ein großer Teil der Ladung geht mit dieser Energie in den Raum MA hinüber. Beim Widerstand $R = 0$ fällt diese Ladung (i_a in einer Sek.) auf A ein, wo sich alle diese Energie in Wärme umsetzt. Im Falle $R > 0$ muß im Widerstand ein Strom der Intensität i_a und die elektromotorische Kraft $V_R = R \cdot i_a$ entstehen, die um diesen Betrag das Potential A gegenüber M herabdrückt. Die Ladung fällt nunmehr mit einer kleineren Geschwindigkeit ein und die dadurch gewonnene Energie wird im Widerstand R verbraucht. Die Stromintensität vom Wert i_a bliebe unverändert bis zu der für R durch die Gleichung $V_G - V_t = R \cdot i_a$ gegebenen

1) H. Barkhausen u. K. Kurz, Die kürzesten, mit Vakuumröhren herstellbaren Wellen. Diese Zeitschr. **21**, 1—6, 1920.

2) R. Whiddington, The self-oscillations of a thermionic Valve. Proc. Cambr. Phil. Soc. **19**, 346, 1920.

3) G. Breit, A singular case of electron tube oscillations. Phys. Rev. **23**, 300, 1924.

4) A. Žáček, Nová metoda k vytvoření netlumených oscilací. (Une methode pour la génération des oscillations entretenues.) Čas. mat. a fys. **53**, 378, 1924.

5) E. W. B. Gill a. J. H. Morrell, Short Electric Waves obtained by the use of secondary Emission. Phil. Mag. **49**, 369, 1925.

Grenze. In Wirklichkeit entsteht, wie bekannt, auch noch eine sekundäre Elektronenemission auf der Anode, so daß der Verlauf der Intensität demjenigen im Dynatron analog wird. In Fig. 2

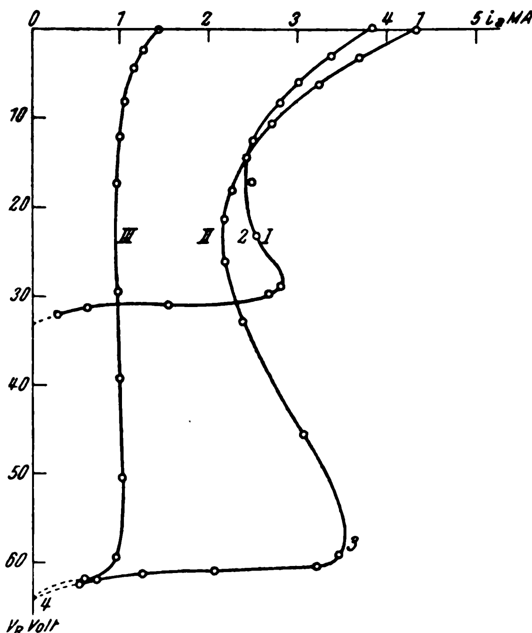


Fig. 2.

I. Schrack *SV* 7, $V_G = 32{,}5$ Volt, $V_t = 4$ Volt;
II. Schrack *SV* 7, $V_G = 64{,}4$ Volt, $V_t = 4$ Volt;
III. Telefunken *EVE* 17?, $V_G = 64{,}4$ Volt, $V_t = 4$ Volt.

ist der experimentell festgestellte Verlauf der Intensitätsabhängigkeit des Stromes zwischen *MA* und die Spannung $V_R = Ri_a'$ innerhalb der Röhre eingezeichnet. Gill und Morrell[1]) benutzten zur Erregung sehr schneller Oszillationen die Partie zwischen Punkt 2—3, die fallend erscheint. (Die Potentialdifferenz V_R wurde dort nicht wie hier mittels des Widerstands *R*, sondern mit Hilfe einer Batterie gewonnen.)

Hier kommt im weiteren die Partie zwischen 3—4 in Betracht, die aber steigend ist.

Unter der Voraussetzung, daß das Potentialgefälle entlang *K* ein lineares ist (der Heizfaden glüht bei konstanter Stärke seiner ganzen Länge entlang gleichmäßig), entsendet *K* aus jedem Element innerhalb desselben Zeitraums eine gleich große Ladung heraus. I. Voraussetzung.

Für $V_R = R \cdot i_a' > V_G - V_t$ ist der Einfall der Ladung auf *A* nur von demjenigen Teile *K* aus möglich, wo $V_t < V_G - V_R$ ist. Also:

$$i_a' = (V_G - V_R) \cdot \frac{i_a}{V_t} = \frac{V_G}{R \cdot i_a + V_t} \cdot i_a. \quad (1)$$

1) l. c.

Die an den Raum *MA* in der Zeit *dt* abgegebene Energie ist:

$$dE_0 = i_a (V_G - \tfrac{1}{2} V_t) \cdot dt. \quad (2)$$

Nun denke man sich, daß in einer Serie mit Widerstand *R* eine Quelle der wechselnden elektromotorischen Kraft mit der Periode τ eingeschaltet ist, so daß zwischen *MA* die elektromotorische Kraft:

$$E = V_R + E_0 \sin \frac{2\pi}{\tau} t$$

wirkt. Setzen wir E_0 in Gegensatz zu V_R als gering voraus, so daß man den Einfluß der veränderlichen elektromotorischen Kraft auf die Bewegung der Ladung vernachlässigen kann. II. Voraussetzung.

Parallel mit dem Widerstand *R* denke man sich eine Kapazität von geeigneter Größe. Der periodische Teil der Intensität geht dann durch diese Kapazität, ohne daß hierdurch ersichtliche Energieverluste in *R* veranlaßt werden. Den Energieverbrauch im Kreise *MARM* kann man in drei Teile zerlegen:

a) im Widerstand *R*;
b) beim Einfall der Ladung auf *A*;
c) die durch die zurückgehende Ladung verbrauchte Energie.

a) Im Widerstand *R* wird in der Zeit *dt* verbraucht:

$$dE_R = i_a' \cdot V_R \cdot dt = \frac{V_G - V_R}{V_t} \cdot V_R \cdot i_a dt. \quad (3)$$

b) Beim Einfall der Ladung auf die Anode:

$$dE_A = i_a' \cdot \frac{V_G - E}{2} dt = \frac{i_a}{2 V_t} (V_G - E)^2 \cdot dt,$$

denn die auf *A* einfallende Ladung rührt von derjenigen Partie *K* her, wo $O \leqq V_t \leqq V_G - E$. Mit Rücksicht auf die Voraussetzung I kann man sich die Ladung durch eine gleich große ersetzt denken, die der kinetischen Energie $\frac{V_G - E}{2}$ auf die Einheit im Augenblicke des Einfalls zukommt. Wenn wir es ausschreiben, so ist:

$$dE_A = \frac{i_a}{2 V_t} \Big[(V_G - V_R)^2 + E_0^2 \sin^2 \frac{2\pi}{\tau} t - 2 E_0 (V_G - V_R) \sin \frac{2\pi}{\tau} t \Big] dt. \quad (4)$$

c) Die in der Zeit *dt* von der zurückgehenden Ladung verbrauchte Energie bestimmt man folgendermaßen: Nehmen wir an, das Gitter und die Anode seien konzentrische Zylinder. *K* kann innerhalb *M* eine beliebige Lage einnehmen, wenn nur die Voraussetzung I besteht.

Denkt man sich nun die zurückgehende Ladung sei in jedem Augenblick ersetzt, und zwar durch eine gleich große, die Richtung ihrer Bewegung auf dem Zylinder von einem und demselben Halbmesser rückwendende Ladung, dann wird dieser Halbmesser (unter Voraussetzung II) gleich:

$$\varrho_0 = e^{\ln \varrho_A - \frac{V_0}{V_R} \ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}}, \tag{5}$$

wo $V_0 = {}^1/_2 (V_R - V_G + V_t)$; ϱ_A, ϱ_M die Halbmesser A und M darstellen.

Die Zeit ϑ_ϱ, während der die Ladung die Strecke von ϱ_0 bis ϱ_M durchläuft, ist durch das Integral festgesetzt:

$$\vartheta_\varrho = -\frac{1}{k} \int\limits_{\varrho_0}^{\varrho} \frac{d\varrho}{\sqrt{\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}}}, \quad k^2 = \frac{2e}{m} \cdot \frac{V_R}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}},$$

dieses geht durch Substitution $x = \sqrt{\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}}$ in das Integral über:

$$\vartheta_\varrho = \frac{2\varrho_0}{k} \int\limits_0^{\sqrt{\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}}} e^{-x^2} \cdot dx. \tag{6}$$

Entwickelt man dieses in eine Potenzreihe und beschränkt man sich auf die ersten drei Glieder, so ist:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta_\varrho = \frac{2\varrho_0}{k} \sqrt{\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}} \Big[1 - \frac{1}{1!\,3} \ln \frac{\varrho_0}{\varrho} + \\ + \frac{1}{2!\,5} \left(\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}\right)^2 - \frac{1}{3!\,7} \left(\ln \frac{\varrho_0}{\varrho}\right)^3 \Big]. \end{aligned}\right\} \tag{6'}$$

Bezeichnet man mit G den Gradienten des elektrischen Feldes im Punkte ϱ und wählt man $d\varrho$ so klein, daß die Ladungsschichte im Zwischenraum der Zylinder (ϱ) und $(\varrho + d\varrho)$ überall gleichmäßig ist, so ist die durch die in diesem Raum sich in der Richtung zum Gitter bewegende Ladung in der Zeit dt verbrauchte Energie gleich

$$dE_\varrho^* = [dM_{\varrho + d\varrho} + {}^1/_2 dm_\varrho]\, G \cdot d\varrho \cdot dt,$$

wobei $dM_{\varrho + d\varrho}$ diejenige Ladung darstellt, welche in der Zeit dt durch die Fläche $(\varrho + d\varrho)$ hindurchgegangen ist, und dm_ϱ diejenige Ladung, die im Raum zwischen (ϱ) und $(\varrho + d\varrho)$ in derselben Zeit zugenommen hat. Einsetzen der Werte für $dM_{\varrho + d\varrho}$ und dm_ϱ ergibt dann:

$$dE_\varrho^* = \frac{i_a}{V_t} \left[V^* + E_0 \sin \frac{2\pi}{\tau} (t - \vartheta_\varrho) \right] G \cdot d\varrho \cdot dt,$$

wo $V^* = V_R - V_G + V_t$.

Durch Einsetzen für

$$G = -\frac{E}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

und durch Integration nach ϱ bekommt man für die gesamte in der Zeit dt, im Raume AM verbrauchte Energie:

$$dE^* = \left\{ \frac{i_a}{2V_t} V^* (V_R + V_G - V_t) + \frac{i_a}{2V_t} \cdot \frac{E_0}{V_R} V^* (V_R + V_G - V_t) \sin \frac{2\pi}{\tau} t + \frac{E E_0}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}} \cdot \frac{i_a}{V_t} J \right\} dt. \tag{7}$$

Dabei ist:

$$J = -\int\limits_{\varrho_0}^{\varrho_M} \frac{1}{\varrho} \sin \frac{2\pi}{\tau} (t - \vartheta_\varrho)\, d\varrho. \tag{8}$$

Setzt man $\ln \frac{\varrho_0}{\varrho} = x^2$ und entwickelt man $\sin \frac{2\pi}{\tau} (t - \vartheta_\varrho)$, so zerfällt J in zwei Integrale (wenn wir den Ausdruck vor dem Integrationszeichen außer acht lassen):

$$J_1 = \int\limits_0^{\sqrt{\frac{\varrho_0}{\varrho_M}}} x \cdot \cos \frac{2\pi}{\tau} \vartheta_x \cdot dx,$$

$$J_2 = \int\limits_0^{\sqrt{\cdots}} x \cdot \sin \frac{2\pi}{\tau} \vartheta_x \cdot dx,$$

wo $\vartheta_x = \frac{2\varrho_0}{k} [x - {}^1/_3 x^3 + {}^1/_{10} x^5 - {}^1/_{41} x^7]$.

Die inverse Funktion zu ϑ_x kann man dann ausdrücken wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} x = \frac{k}{2\varrho_0} \vartheta_x + \frac{1}{3} \left(\frac{k}{2\varrho_0}\right)^3 \vartheta_x^3 + \\ + \frac{7}{30} \left(\frac{k}{2\varrho_0}\right)^5 \vartheta_x^5 + \frac{1}{5} \left(\frac{k}{2\varrho_0}\right)^7 \vartheta_x^7. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Durch Einsetzen der Werte für x und dx in J_1 und J_2 gehen diese über in Summen von Integralen von der Form $J_{1n} = \int y^n \cdot \cos(y) \cdot dy$ und $J_{2n} = \int y^n \cdot \sin(y) \cdot dy$, deren Integration zu folgenden Reihen führte:

$$J_{1n} = \frac{n!}{(n-1)!} y^{n+1} \cdot \cos y + \frac{n!}{(n-2)!} y^{n+2} \cdot \sin y - \frac{n!}{(n-3)!} y^{n+3} \cdot \cos y - \cdots$$

$$J_{2n} = \frac{n!}{(n-1)!} y^{n+1} \cdot \sin y - \frac{n!}{(n-2)!} y^{n+2} \cdot \cos y - \frac{n!}{(n-3)!} y^{n+3} \cdot \sin y + \cdots$$

Setzt man:

$$A = \left(\frac{k\vartheta}{2\varrho_0}\right)^2 = \left[\int_0^x e^{-x^2} \cdot dx\right]^2, \qquad x = \sqrt{\frac{V_K + V_G - V_t}{2V_K} \ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}}$$

und addiert man die Koeffizienten der ersten Glieder J_{1n} bzw. J_{2n}, dann der zweiten, der dritten usw.:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= \tfrac{1}{2!} A + {}^{1}/_{9} A^2 + {}^{13}/_{45} A^3 + {}^{5}/_{18} A^4 + {}^{17}/_{180} A^5 + {}^{7}/_{150} A^6 + {}^{1}/_{50} A^7 \\
\mathfrak{B} &= \tfrac{1}{3!} A + {}^{1}/_{10} A^2 + {}^{13}/_{315} A^3 + {}^{5}/_{162} A^4 + {}^{17}/_{1980} A^5 + {}^{7}/_{1950} A^6 + {}^{1}/_{750} A^7 \\
\mathfrak{C} &= \tfrac{1}{4!} A + {}^{1}/_{90} A^2 + {}^{13}/_{2250} A^3 + {}^{1}/_{720} A^4 + {}^{17}/_{23760} A^5 + {}^{1}/_{3900} A^6 + {}^{1}/_{12000} A^7 \\
\mathfrak{E} &= \tfrac{1}{5!} A + {}^{1}/_{630} A^2 + {}^{13}/_{22680} A^3 + {}^{2}/_{7227} A^4 + \cdots \\
\mathfrak{G} &= \tfrac{1}{6!} A + {}^{1}/_{5000} A^2 + \cdots \\
\mathfrak{H} &= \tfrac{1}{7!} A + \cdots \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,
\end{aligned}$$

so bekommt man für die Integrale J_1 und J_2 die Ausdrücke:

$$J_1 = \mathfrak{A} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta + \frac{2\pi}{\tau}\vartheta \mathfrak{B} \sin \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \left(\frac{2\pi}{\tau}\vartheta\right)^2 \mathfrak{C} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \cdots$$

$$J_2 = \mathfrak{A} \sin \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \frac{2\pi}{\tau}\vartheta \mathfrak{B} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \left(\frac{2\pi}{\tau}\vartheta\right)^2 \mathfrak{C} \sin \frac{2\pi}{\tau}\vartheta + \cdots$$

worin ϑ den Zeitraum darstellt, während dessen die Ladung die Strecke $\varrho_0 - \varrho_M$ zurücklegt.

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in die Gleichung (8) und von daher in (7) und durch Trennung des ganzen Ausdrucks in den periodischen und nichtperiodischen Teil, bekommt man die Summe sämtlicher nichtperiodischen Teile der verbrauchten Energien:

$$\Sigma dE = \frac{i_a}{2V_t}\left[2(V_G - V_K) \cdot V_K + (V_G - V_K)^2 + V^*(V_K + V_G - V_t)\right] dt = (V_G - {}^1/_2 V_t) \cdot i_a dt = dE_0.$$

Die Summe von nichtperiodischen Teilen der verbrauchten Energien kommt der gelieferten Energie gleich.

Die Summe von periodischen Teilen der verbrauchten Energien ist:

$$dE_\sim = \left\{\frac{i_a}{V_t} E_0^2 \left[1 + \frac{4}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}} \left(\mathfrak{A} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta + \frac{2\pi}{\tau}\vartheta \mathfrak{B} \sin \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \left(\frac{2\pi}{\tau}\vartheta\right)^2 \mathfrak{C} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \cdots\right)\right] \sin^2 \frac{2\pi}{\tau} t - \frac{i_a}{2V_t}\left|\frac{(2E_0)^2}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}} \Omega \sin \frac{2\pi}{\tau} t \cdot \cos \frac{2\pi}{\tau} t - E_0 \psi \sin \frac{2\pi}{\tau} t + \frac{4 E_0 V_K}{\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}} \chi \cos \frac{2\pi}{\tau} t\right|\right\} dt.$$

Soll die Röhre in der oben angeführten Anordnung die Fähigkeit von Oszillationserregung besitzen, muß sie der Bedingung:

$$\int_0^\tau dE_\sim < 0 \qquad (10)$$

genügen.

Bezeichnet man

$$\Theta = \mathfrak{A} \cos \frac{2\pi}{\tau}\vartheta + \left(\frac{2\pi}{\tau}\vartheta\right) \mathfrak{B} \sin \frac{2\pi}{\tau}\vartheta - \cdots,$$

so gelangt man durch die Integration (10) zu der Bedingung:

$$\Theta < -{}^1/_4 \ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M} \qquad (11)$$

Tabelle I zeigt den Verlauf Θ für die Fälle

$$V_G + V_K - V_t / 2 V_K = 0{,}99$$

und für $\frac{\varrho_A}{\varrho_M} = 1{,}25 \quad 2{,}0 \quad 2{,}5 \quad 3{,}0 \quad 5{,}0$, und zwar für:

$$\vartheta \leqq \tau \leqq 4\vartheta.$$

Tabelle I.

$\frac{\varrho_A}{\varrho_M}$	1,25	2,0	2,5	3,0	5,0
$\ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}$	0,223	0,693	0,916	1,099	1,609
A_k	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
	0,1837	0,4564	0,5407	0,5803	0,6727
τ	Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4	Θ_5
ϑ	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,10	+ 0,16
$4/3\,\vartheta$	− 0,02	− 0,16	− 0,23	− 0,28	− 0,37
$2\,\vartheta$	− 0,03	− 0,17	− 0,24	− 0,30	− 0,40
$3\,\vartheta$	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,03	+ 0,03	+ 0,03
$4\,\vartheta$	+ 0,03	+ 0,14	+ 0,18	+ 0,20	+ 0,26
$-\frac{1}{4}\ln\frac{\varrho_A}{\varrho_M}$	− 0,045	− 0,173	− 0,23	− 0,27	− 0,40

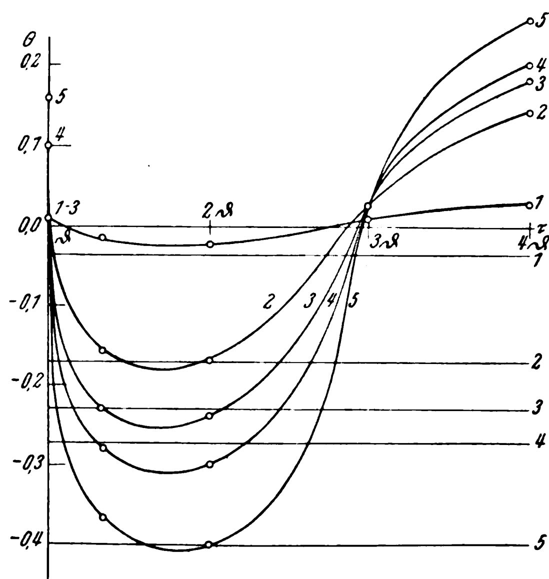


Fig. 3.

Fig. 3 enthält die graphische Darstellung zur Tabelle I, wobei in Entfernungen $-{}^1/_4 \ln \frac{\varrho_A}{\varrho_M}$ Parallelen mit der Achse τ gezogen sind, die aus den entsprechenden Kurven für Θ Bereiche herausschneiden, innerhalb deren die Bedingung (11) erfüllt ist.

Weil sich der Ausdruck $V_G + V_R - V_t/2 V_R$ praktisch immerhin dem angewendeten Werte nähert und auch die Dimensionen der Elektroden in dem oben angeführten Bereich dem Quotienten $\frac{\varrho_A}{\varrho_M}$ entsprechen, kommt den hier gewonnenen Resultaten eine viel allgemeinere Bedeutung zu. Als Resultat unserer Theorie bekommen wir aus Fig. 3 diese Folgerungen:

A. Zur Erregung von Oszillationen in der angenommenen Schaltung kann man Röhren mit zylindrischen Elektroden benutzen, sofern sich das Verhältnis der Gitter- und Anodenhalbmesser in den Grenzen:

$$2{,}0 < \varrho_A/\varrho_M < 5{,}0 \qquad (12)$$

bewegt.

B. Bei vorheriger Erfüllung der Bedingung (11) kann man ein Frequenzenbereich herausfinden, in dem die ursprünglich steigende Charakteristik in eine fallende invertiert. Zur Oszillationserregung genügt das Herstellen einer Verbindung zwischen Gitter und Anode durch einen geeignet dimensionierten Oszillationskreis, dessen Eigenfrequenz in dem angeführten Bereich liegt. Die Frequenz der so entstehenden Oszillationen wird durch die Dimensionen dieses Kreises bestimmt.

C. Die Oszillationsenergie ist durch diesen Ausdruck wiedergegeben:

$$\eta = -\frac{i_a}{\ln \varrho_A/\varrho_M} \cdot \frac{E_0^2}{V_t}\left(\frac{1}{4}\ln\frac{\varrho_A}{\varrho_M} + \Theta\right) \cdot \qquad (13)$$

D. Ist das Gitter zur Anode exzentrisch, so kann man beide in Elementarstreifen teilen, und zwar durch senkrecht zur Achse der Elektroden gestellte Ebenen. Von Streifen zu Streifen ändert sich die Zeit ϑ und folglich rücken auch die Kurven Θ mit und somit auch die Bereiche der zulässigen Frequenzen, insofern sie einzelnen Streifen entsprechen. Es liegt nun die Möglichkeit klar, hier einen bestimmt begrenzten für die Oszillationserzeugung geeigneten Bereich von Frequenzen abermals feststellen zu können, wofern nur die Exzentrizität des Gitters und der Anode eine bestimmte Grenze nicht übersteigt.

E. Die Exzentrizität des Heizfadens beschränkt den Entstehungsbereich der Oszillationen nicht, insofern praktisch die Voraussetzung I gegeben ist.

F. Entstehen in dem zwischen Gitter und Anode eingeschalteten Oszillationskreis Schwingungen mit der Periode τ, so tritt in den Raum Gitter—Kathode eine Ladung ein, deren Quantum sich periodisch (mit Periode τ) ändert. Die von der Ladung mitgeführte Energie wird in diesem Raume frei. Der Zeitverlauf dieses Freiwerdens hängt offenbar von dem Zeitraum ab, innerhalb dessen die Ladung die Strecke Gitter—Kathode zurücklegt. Schließt man an den erwähnten Raum (d. h. zwischen Gitter und Kathode) einen zweiten Oszillationskreis an, so läßt sich erwarten, daß darin Oszillationen mit

Periode τ erzwungen werden, die aber im Vergleich zu den Oszillationen im Kreis Gitter—Anode allgemein eine Phasenverschiebung aufweisen müssen. Diese Phasenverschiebung läßt am allerleichtesten eine Abänderung zu, indem man die Periode τ ändert, allerdings, soweit es die Bedingung (11) gestattet. Daraus ersieht man, daß man durch Änderung von τ entweder die wechselseitige Unterstützung der beiden Oszillationskreise oder ihre gegenseitige Schwächung erreichen kann. Der günstigste Fall entsteht offenbar, wenn beide Kreise auf eine und dieselbe Periode τ gestimmt sein werden, die man derart wählen muß, daß sich die Oszillationen in Phase befinden.

3. Unsere weitere Aufgabe ist, die oben angeführten Folgerungen dieser Theorie auf experimentellem Weg zu prüfen.

Man hat hierbei überall Empfangsröhren benutzt, und zwar:

Telefunken *EVE* 173	(4)	$\varrho_A \doteq 0{,}4$ cm,	$\varrho_M \doteq 0{,}2$ cm,	$\varrho_A/\varrho_M \doteq 2$
Huth *LE* 213	(1)	$\varrho_A \doteq 0{,}3$ cm,	$\varrho_M \doteq 0{,}15$ cm,	$\varrho_A/\varrho_M \doteq 2$
Huth *RE* 180	(1)	-Plattenelektroden		
Schrack *SV* 7	(14)	$\varrho_A \doteq 0{,}42$ cm,	$\varrho_M \doteq 0{,}15$ cm,	$\varrho_A/\varrho_M \doteq 2{,}5$

Die Zahlen in Klammern führen die Anzahl der dem Autor zur Verfügung stehenden Röhren an.

Als Heizintensität wurde die für eine Röhre vorgeschriebene benutzt, meistens $i_t = 0{,}500$ Amp. Die Gitterbatterie lieferte regelmäßig eine Spannung $V_G = 64$ Volt. Als Widerstand zwischen Gitter und Anode R diente ein Präzisions-Kurbelrheostat H.-B. bis 111110 Ohm. Im Kreis wurde ein zum Innehalten eines bestimmten Punktes der Charakteristik dienendes Milliamperemeter eingeschaltet. Die Oszillationskreise wurden durch Elektroden, durch Elektrodenleitungen (nicht durch Zuleitungen zur Röhre) und durch zwei kleine veränderliche Luftkondensatoren gebildet. Das Schema der Kondensatoren siehe Fig. 4. Dabei bezeichnet:

L Elekronenröhre,

$a_M\, a_K$ Antennen von veränderlicher Länge, die entweder an Gitter und Anode, oder an Gitter und Kathode anschließen,

E Hartgummischeiben,

W Hartgummi in Form eines „W" als Träger der Platten der Kondensatoren,

m Schraubenmutter, die die Schrauben mit

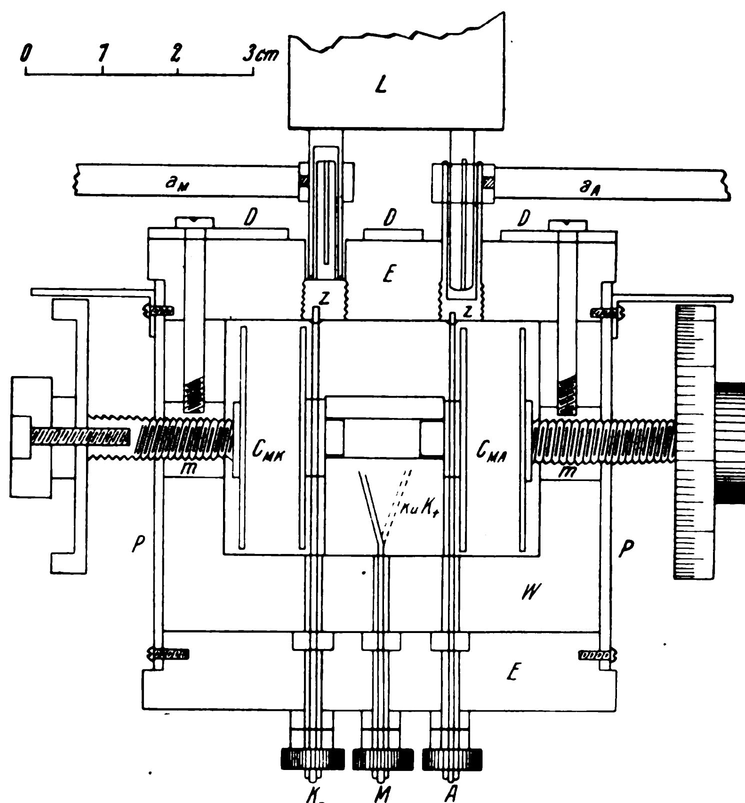


Fig. 4.

Tabelle II.

C_{MA} Entfernung der Platten in mm	I. $a_M = a_K = 25$ cm λ	II. $a_M = a_K = 20$ cm λ	III. $a_M = a_K = 15$ cm λ	I. α_1 Skt	II. α_2 Skt	III. α_3 Skt
8,00	90,6	—	90,4	35	—	30
7,00	91,0	–	90,8	65	—	35
5,00	91,8	—	91,4	103	—	55
4,00	—	92,2	—	—	100	—
3,00	93,2	93,0	93,0	245	310	170
2,00	94,4	94,4	95,0	507	1125	535
1,50	96,4	96,4	96,4	**1305**	2160	655
1,00	99,6	99,8	99,8	664	**2810**	**980**
0,50	104,0	104,0	103,6	1102	450	260
0,20	111,4	110,6	111,4	**2295**	115	100
0,10	112,8	112,8	—	1035	105	—

einem Paar Kondensatorplatten führt (beide zum Gitter gehörig),

P Zylindermantel, durch *m* mit dem Gitter in Verbindung stehend,

D eine den Kondensator von oben abschließende kreisförmige Platte, ebenfalls an *M* angeschlossen,

z Steckdose für Normalelektrodenzuleitungen.

Zum Nachweis der Oszillationen, zum Messen der Wellenlänge und Feststellen der Oszillationsintensität[1]) wurde ein Lechersches Drahtsystem verwendet. Dieses wurde auf eine 250 cm lange Holzbank ausgespannt. Der Holzbank entlang schob sich vom Standpunkt des Beobachters aus ein kreisförmiges durch einen vertikalen Schnitt zerschnittenes Plattenbrückchen. An diesem war ein Kristalldetektor angeschlossen, der mit einem Galvanometer in Verbindung stand. Als Galvanometer wurde je nach Bedürfnis, bald ein Zeigergalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-6} Amp./Skt.) oder ein Spiegelgalvanometer mit Empfindlichkeit 10^{-9} Amp./mm gewählt.

Das Resultat der Versuche war folgendes:

A. Das Aufsuchen des Oszillationsbereiches bei den Schrackschen Röhren machte keine besonderen Schwierigkeiten. Bei allen 14 Röhren erreichte man Oszillationen. Dagegen blieben alle Versuche, den besagten Telefunken- und Huthröhren Oszillationen aufzuzwingen, erfolglos.

Der Versuch bestätigt, daß man zur Oszillationserzeugung nur diejenigen Röhren benutzen kann, die der Bedingung (12) genügen.

Aber die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, auch über den durch Bedingung (12) begrenzten Bereich hinaus oder wenigstens in allernächster Nähe von ihm Oszillationen hervorzurufen, wenn nur die Röhre einen stärkeren Heizstrom zuließe. In den Erwägungen hat man nämlich den Einfluß der Raumladung außer acht gelassen. In Wirklichkeit ist die Dichte derselben in der Nähe der Anode größer, wobei sie in der Richtung dem Gitter zu abnimmt, was eine Deformation des Feldes zur Folge hat, durch welche Deformation die Röhre eventuell in den in Bedingung (12) abgesteckten Bereich versetzt werden kann.

B. Die Antennen wurden (bei der Schrackschen Röhre) an den Kreis

$MK\ a_M = a_K = 25$ cm, 20 cm, 15 cm

angeschlossen. Die Kapazität C_{MK} wurde während des Versuchs nicht geändert. Der Heizstrom wurde konstant auf $i_f = 0{,}500$ Amp. erhalten. $V_G = 67{,}0$ Volt, $i_a = 1{,}305$ MA, $R = 5 \cdot 10^4$ Ohm, daher $V_R = 65{,}2$ Volt. Die Kapazität C_{MA} wurde geändert und an dem Lechersystem wurde die entsprechende Wellenlänge und Oszillationsintensität abgemessen. Resultate der Messung bietet Tabelle II.

Es existiert wirklich unter den gegebenen bestimmten Werten V_G, i_f, V_R ein gewisser Wellenbereich, wobei die Wellenlänge eine Funktion der Dimensionen des Oszillationskreises $MC_{MA}A$ darstellt, er hängt aber von den Dimensionen des Kreises $MC_{MK}K$ keineswegs ab.

Den Veränderungen C_{MA} entspricht die Wellenlänge von $\lambda = 90$ cm bis $\lambda = 113$ cm, dagegen wird durch die Veränderung der Antennenlänge a_M, a_K und somit des Oszillationskreises $MC_{MK}K$ die Wellenlänge innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler nicht tangiert.

C. Auch betreffs der Oszillationsintensität weist Tabelle III die zu erwartende Übereinstimmung aus.

Unabhängig von den Konstanten des Kathodenkreises gelangt man bei Ände-

1) Siehe z. B.: A. Scheibe, Erzeugung von sehr kleinen Wellen mit Glühkathodenröhren. Ann. d. Phys. 73, 54—88, 1924.

rung des Kreises AM zum Maximum der Oszillationsintensität bei einer bestimmten Welle. Von dieser Welle nimmt in beiderseitiger Richtung die Intensität ab — ein unserer Folgerung (13) entsprechender Umstand. Die Konstanten des Kathodenkreises haben in diesem Falle entscheidenden Einfluß auf die absolute Größe der Intensität von Oszillationen. So erfordert er im Falle I das zweite Maximum bei $\lambda = 111$ cm, im Falle II ermöglicht er die ausgiebigste Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Energie.

D. Einige von den Schrackschen Röhren zeigten eine offensichtliche Exzentrizität zwischen Gitter und Anode und doch war es möglich, mit ihnen Oszillationen zu erzeugen.

E. Die Exzentrizität des Heizfadens, die sich entweder in der Ablenkung der Richtung des Fadens gegenüber der Achse des Zylinders M zeigte, oder in der bisweilen ganz beträchtlichen Ausweichung von der Achse bestand, die beinahe das Gitter erreichte, hatte auch keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Fähigkeit, Oszillationen zu erzeugen.

F. Die Antennen wurden an den Kreis $MC_{MA}A$ (a_M, a_A) angeschlossen und mit dem Kondensator C_{MA} auf das Maximum der Oszillationen eingestellt. Dann hatte man die Möglichkeit einer weiteren Steigerung der Intensität durch geeignete Änderung der Kapazität C_{MK}.

Die experimentelle Prüfung der Folgerungen unserer Theorie führt also zu ganz befriedigenden Resultaten.

4. Zum Schlusse will ich noch einige Fälle anführen, wo die Anwendung der hier dargestellten Theorie möglich ist. Es ist vor allem die eingangs erwähnte Methode G. Breit[1]). Diese ist eigentlich identisch mit der hier beschriebenen, nimmt man nur zu dieser einen Widerstand R als sehr groß an, so daß er dem Widerstand der nicht angeschlossenen Anode dem Gitter gegenüber entspricht. In diesem Falle entdeckte der erwähnte Autor das Entstehen von Oszillationen. Meine Theorie setzt nämlich weder den Punkt der Charakteristik, in dem man arbeiten soll, voraus, noch diktiert sie einen solchen.

Eine zweite derartige auch eingangs erwähnte Methode stammt von A. Žáček[2]) her. Dieser gewann kurze Wellen, indem er das Kenetron in Verbindung für Magnetron benutzte,

1) l. c.
2) l. c.

und zwar für einen Bereich, wo die Stromintensität mit wachsendem, der Achse der Zylinderelektrode parallel laufendem magnetischen Felde sinkt. Erwägt man nun einen bestimmten Punkt der Charakteristik dieser Anordnung, so ist es ersichtlich, daß hier die Charakteristik auch eine steigende ist, und zwar, sofern sich die Anodenspannung in verhältnismäßig geringen Grenzen ändert, schwankt die Intensität des Anodenstroms zwischen Null und Maximalwert. Der Steigerung der Spannung entspricht gleichfalls die Steigerung der Intensität und umgekehrt. Der Vorgang ist prinzipiell derselbe wie in dem hier erwogenen Fall. Dieser Umstand wird am meisten klar aus dem Vergleich der beiden Vorgänge. Hier wandert die Ladung von konstanter Intensität in der Richtung der Anode zu, wobei ihr eine außenstehende Quelle die Energie zuführt. Ein Teil der Ladung fällt auf die Anode ein, der Rest kehrt zurück, wobei sich ihre kinetische Energie in eine elektromagnetische zurückverwandelt. Tritt nebst der Quelle der konstanten elektromotorischen Kraft auch noch eine periodische elektromotorische Kraft in Wirkung, so wird ein größeres Quantum von Energie beim Einfall verbraucht, sowie bei der hier theoretisch erwogenen Methode. Die rückgehende Ladung gibt ein größeres oder kleineres Quantum von Energie ab, als bei einer konstanten Quelle der elektromotorischen Kraft, je nachdem, ob man solche Bedingungen erfüllt, welche unseren Bedingungen (11) und (12) analog sind. Es erübrigt nur die Voraussetzung, daß die Deformation des Feldes durch den Einfluß der Raumladung im Falle einer Oszillationsentstehung einen solchen Charakter annimmt, daß die Bedingung (12) erfüllt ist. Das hat zu bedeuten, daß Oszillationen hier nicht in einem beliebigen Punkte der Charakteristik möglich sind, sondern erst von dem bestimmten Punkte ab, wann unter Einfluß des magnetischen Feldes soviel Ladung zurückströmt, daß die Bedingung (12) erfüllt ist. Daß dem so ist, entnehme ich dem Sinn der Worte des Autors der Methode, der schreibt: „... bei Erreichung des kritischen magnetischen Feldes sinkt der Anodenstrom stark zurück und zugleich entstehen Oszillationen im System ..." Auch konnte, wie es klar liegt, durch Steigerung des Emissionsstromes die Oszillationsentstehung beschleunigt werden.

Die Methode Barkhausen-Kurz[1]) weist derartige Analogien mit der hier beschriebenen auf, daß sich der Vorgang in der Röhre in beiden Fällen zweifellos nur unwesentlich voneinander unterscheidet. Der Verfasser erzielte

1) l. c.

leicht Oszillationen bei den Schrackschen Röhren in der der Methode Barkhausen-Kurz entsprechenden Schaltung, unter Benutzung des oben beschriebenen doppelten Kondensators (Fig. 4). Die Eigenschaften der Oszillationen zeigten sich denjenigen der bei der hier beschriebenen Methode gefundenen ganz analog. Ein Resultat war besonders interessant. Man hielt die Anode dem negativen Kathodenende entgegen auf —2 Volt fest, desgleichen den Heizstrom dauernd auf $i_f = 0{,}500$ Amp. und man ging von $V_G = 32$ Volt aus. Nun konnte man die Oszillationen bei sinkenden V_G mittels Änderung von Kapazitäten C_{MA}, C_{MK} bis $V_G = 6{,}0$ Volt verfolgen. Dabei benutzte man zuerst das Zeigergalvanometer, und nachträglich von $V_G = 8$ Volt herab das Spiegelgalvanometer. Das Resultat ergab sich wie folgt:

V_G Volt	λ cm	n Skt
32	97,0	25
28	97,5	20
16	—	12
8	99,0	710 mm
6,5	103	40 „

Die Schwierigkeit der Erklärung der Oszillationsentstehung bei der Methode B.K. liegt darin, ihr Anwachsen aus unendlich kleiner Amplitude bis zum stationären Zustand zu erklären. Autor ist der Meinung, die Erklärung wäre auf dem hier beschriebenen Wege durchzuführen, wenn man die Voraussetzung II verließe. Die hier erwähnten Methoden unterscheiden sich oft von den anderen darin, daß es hier keine angeschlossenen Oszillationskreise gibt. Das ist dadurch erklärlich, daß man in den behandelten Fällen Röhren mit größeren Elektroden benutzt hat, als die bei den Empfangsröhren angewendeten sind, so daß die Frequenzen infolge des Anschlusses äußerer Kapazitäten des gebildeten Oszillationskreises größer als die bei unserer Bedingung (11) zugelassenen sind. Oszillationen entstehen, wie ersichtlich, nur dann, wenn in der Röhre ein geeignetes Oszillationssystem entstehen kann. Bei Vakuumröhren von kleineren Dimensionen erscheint bereits bei anderen Autoren[1]) der Einfluß von Zuleitungen bzw. äußeren angeschlossenen Systemen.

Diese Arbeit ist ein ausführlicherer Auszug aus einer Abhandlung des Autors: „Výklad vzniku krátkých elektromagnetických vln v elektronových lampách“. (Erklärung des Entstehens von kurzen elektromagnetischen Wellen in den Elektronenröhren.) Spisy přírodověd. fak. Masarykovy univ. v Brně č. 51. 6. I. 1925. (Abhandlungen naturwissensch. Fak. Masaryk-Univ. Brno. Tschechoslowakei, No. 51, 1925.)

1) z. B. Gill u. Morell, Short Electric Waves obtained by Valves. Phil. Mag. (6) **44**. 161—178, 1922.

(Eingegangen 29. März 1925.)

Die Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe.

Von H. Greinacher.

Wie A. Lambertz kürzlich[1]) berichtete, läßt sich der Photoeffekt an einer Glimmlampe in folgender Weise demonstrieren: Man legt an die Lampe eine Gleichspannung an, die etwas unterhalb der Zündspannung liegt. Wird die Lampe mit Bogenlicht bestrahlt, so leuchtet sie bei Anlegung dieser Spannung auf. Dabei wurde der merkwürdige Umstand hervorgehoben, daß das Experiment nicht gehe, wenn zuerst die Spannung angelegt und dann bestrahlt wird. Eine Erklärung dieses Verhaltens wurde nicht gegeben. Indessen wurde bemerkt, daß die Spannung beliebig kurze Zeit nach der Bestrahlung angelegt werden konnte.

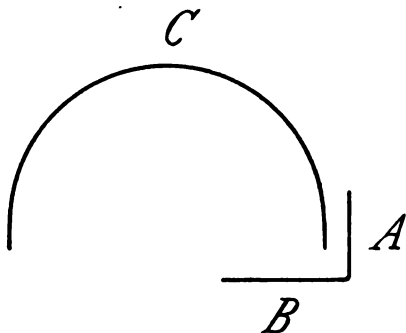
Ich vermutete daher, daß das Experiment sich besser mit Wechselstrom ausführen lassen müsse. Da zwischen zwei Spannungsspitzen sich hier automatisch spannungslose Momente einschalten, so mußte das Experiment auch mit nachträglicher Bestrahlung ausführbar sein. Es wurde eine ältere Osram-Glimmlampe (im folgenden mit Nr. 1 bezeichnet) mittels einer Potentiometerschaltung an eine Wechselspannung (40 Perioden) von solchem Betrage angeschlossen, daß sie gerade nicht mehr aufleuchtete. Nun wurde sie mit dem kondensierten Licht einer Zeiß-Bogenlampe bestrahlt. Sofort leuchtete sie auf, und nach Abblendung des Bogenlichtes löschte sie wieder aus. Nun sollte geprüft werden, ob das von Herrn Lambertz beobachtete Verhalten auch an dieser Lampe auftritt. Zu dem Zwecke wurde eine entsprechende Gleichspannung angelegt. In der Tat leuchtete die bestrahlte Lampe bei Anlegung einer unterhalb der Zündspannung liegenden Spannung auf. Es zeigte sich aber, daß das Experiment auch ebensogut ging, wenn erst die Spannung angelegt und dann das Licht eingeschaltet wurde.

Um die Verhältnisse besser beurteilen zu können, habe ich einige weitere Versuche an verschiedenen Glimmlampen ausgeführt, und möchte ich diese hier in Kürze mitteilen. Benützt wurden die Lampen

1) A. Lambertz, Diese Zeitschr. **26**, 254, 1925.

Nr. 1 Osram, Elektroden: Kappe und Ring, für Spannung 125 Volt; Lampe älteren Datums, Elektroden matt.
Nr. 2 Osram, gleiche Konstruktion, neu, Elektroden glänzend.
Nr. 3 Osram, Elektroden: zwei ineinandergreifende Drahtspiralen, Spannung: 125 Volt.
Nr. 4 Pintsch, Elektroden: Kappe und Draht; für Spannung 210 Volt (Gleichstrom).
Nr. 5 Pintsch, große Gleichrichterglimmröhre für Spannung 110 Volt und Ladestrom von 1/5 Ampere. Elektroden: zwei koaxiale Zylinder.
Nr. 6 Pintsch-Glimmlichtsicherung, kleine Steckpatrone, Spannung ca. 100 Volt.

Lampe Nr. 4. Diese Röhre entsprach der von Herrn Lambertz benützten. Wurde eine zunehmende Gleichspannung angelegt (C der Figur: Anode), so trat zunächst an der Stelle A



des Drahtes eine schwache diffuse Leuchterscheinung auf, und erst dann sprang die Entladung in die reguläre, A und B bedeckende, gut begrenzte Glimmentladung um. Die Spannung wurde so reguliert (ca. 200 Volt), daß im Dunkeln beim Anlegen gerade keine Leuchterscheinung mehr einsetzte. Jetzt wurde mit Bogenlicht bestrahlt. Bei Anlegen der Spannung trat nun die Entladung ein. Diese blieb bestehen, wenn das Licht abgeblendet wurde. Der Effekt war aber auch bei dieser Lampe derselbe, wenn man erst die Spannung anlegte und dann bestrahlte. Im übrigen konnte die Beobachtung des Herrn Lambertz bestätigt werden, daß der Effekt auch bei Einschaltung eines Blaufilters gelingt, während langwelligeres Licht unwirksam ist. Indessen war es nicht notwendig, die drahtförmige Kathode direkt zu bestrahlen. Wurde die dem Draht diametral gegenüberliegende Seite der Kappe bestrahlt, so genügte bereits das diffuse, an den Draht gelangende Licht zur Auslösung der Entladung. Schließlich wurde noch ein Versuch mit kommutierter Spannung (Draht: Anode) ausgeführt. Eine Einwirkung des Lichtes war jetzt nicht zu erkennen.

Legte man an die Lampe Wechselstrom (40 Perioden) an, so setzte bei Belichtung gleich normale Glimmentladung an AB an. Die Entladung blieb auch hier bei Wiederverdunklung bestehen. Das Experiment konnte daher, wie bei Gleichstrom, immer erst nach kurzer Unterbrechung der Stromzuleitung zur Lampe wiederholt werden. Das Anlegen und Abnehmen der Spannung geschah übrigens stets durch einen der Lampe direkt vorgeschalteten Stromschlüssel. Ein weiterer Stromschlüssel lag dann in der Potentiometerzuleitung.

Lampe Nr. 1. Die Lichtwirkung trat bei Gleichspannung prompt ein, und zwar sowohl wenn die Kappe als wenn der Ring zur Kathode gemacht wurde. Nur mußte das Licht auf die negative Elektrode, insbesondere den der Anode gegenüberliegenden Rand auffallen. Die Lampe ist so empfindlich, daß schon das blaue Licht eines auf ein Dezimeter herangebrachten Bunsenbrenners die Entladung auslöst. Bei schwacher Belichtung tritt indessen die Entladung häufig nicht sofort ein. Nach Aufhören der Bestrahlung glimmt dann die Lampe weiter. Wird hingegen Wechselstrom etwas unterhalb der Zündspannung genommen, so brennt die Lampe nur so lange, als belichtet wird. Dabei bedeckt sich die Kappe mit Glimmlicht. Der Versuch geht auch bei beleuchtetem Zimmer.

Nr. 1 und 4 verhielten sich also insofern verschieden, als 1 im Dunkeln von selbst wieder auslöschte, 4 aber nicht. Die Erklärung war im folgenden zu suchen. Bei 1 verschwindet die Ionisierung während zweier aufeinanderfolgender Spannungsimpulse in so vollkommenem Maße, daß die Zündspannung ihren normalen Wert annimmt. Nun ist aber die Wechselspannung so gewählt, daß die Scheitelspannung nicht zur normalen Zündung ausreicht. Erst der durch die Belichtung einsetzende Photoeffekt setzt die Zündspannung unter die Scheitelspannung herab. Daher ein Wiederaufleuchten erst bei neuerlicher Belichtung. Bei 4 erlischt die Ionisierung nur unvollkommen, so daß bei Ankommen der Scheitelspannung noch eine gewisse Vorionisierung vorhanden ist, was einer Herabsetzung der Zündspannung entspricht. D. h. die Lampe brennt im Dunkeln weiter.

Diese Anschauung ließ sich auf folgende Weise bestätigen. Der Versuch an Lampe 1 wurde mit Wechselstrom höherer Frequenz wiederholt. Es mußte sich schließlich das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden Spannungsimpulsen soweit herabsetzen lassen, daß auch hier noch eine merkliche Vorionisierung übrigblieb. M. a. W. die Lampe mußte bei ge-

nügender Wechselstromfrequenz auch im Dunkeln weiterleuchten, wie Nr. 4. Die Wechselspannung wurde mit Hilfe eines Elektronenröhrengenerators hergestellt. Die induktive Kopplung zwischen Schwingungskreis und Gitter wählte man so, daß die Spannung an der Glimmlampe gerade unterhalb der Zündspannung lag. Wurde die Lampe jetzt seitlich mit Bogenlicht bestrahlt, so setzte die Glimmentladung ein. Diese blieb, wie erwartet, im Dunkeln bestehen. Die Wechselstromfrequenz war von der Größenordnung $n = 10^5$. Sie wurde absichtlich nicht zu hoch gewählt, da in diesem Fall kleine Kapazitätsänderungen die Verhältnisse leicht stören.

Bemerkenswert war der Umstand, daß bei höherer Frequenz die Entladung im Innern der Kappe eintrat, während sie bei 40 Perioden stets außen ansetzte. Dementsprechend war bei höherer Frequenz die Belichtung der äußeren Kappe unwirksam. Es mußte das Licht schon den Kappenrand treffen, bzw. die Innenfläche bestrahlen.

Erwähnt sei noch, daß Lampe Nr. 1 gelegentlich auch bei 40-periodischem Wechselstrom nach der Belichtung weiterleuchtete, sofern die angelegte Spannung sehr nahe an der Zündspannung lag. Die Vorionisierung war dann bei jeder neu ankommenden Scheitelspannung noch hinreichend. Diese muß also einen um so größeren Wert haben, je weiter die angelegte Spannung von der Zündspannung entfernt ist. Demgemäß muß auch die zur Zündung ausreichende Belichtung um so intensiver sein, je tiefer die angelegte Spannung unter der Zündspannung liegt. Dies ließ sich leicht nachweisen. Indessen darf die verwendete Spannung nicht beliebig weit unter der Zündspannung liegen. Sie muß so hoch sein, daß die einmal zustande gekommene Entladung sich selbständig aufrecht erhalten kann. Legt man Gleichspannung von der Höhe der Zündspannung an, so daß die Entladung einsetzt, so kann man mit der Spannung bis zu einem gewissen Wert zurückgehen, bei dem die Entladung aussetzt. Zwischen dieser „Löschspannung" und der Zündspannung muß die Versuchsspannung gelegen sein. Ist dieses Intervall groß, dann ist die Lampe für die Demonstration des Photoeffektes geeignet.

Lampe Nr. 2. Mit mehreren Exemplaren dieser Art wurden Versuche gemacht. Bei allen konnte der Photoeffekt konstatiert werden, aber nicht in der gleich vollkommenen Weise wie mit Nr. 1. Die angelegte Spannung mußte feiner abgeglichen sein, was bei den Spannungsschwankungen des Wechselstromnetzes sich unbequem bemerkbar machte, indem fortwährend nachreguliert werden mußte. Dann mußte die Bestrahlungsrichtung sorgfältiger gewählt werden. Da die Entladung zumeist im Innern der Kappe ansetzte, so mußte mit Vorteil auch das Innere der Elektrode belichtet werden. Überhaupt erwies es sich allgemein als notwendig, denjenigen Teil der Elektroden zu belichten, wo die Entladung ansetzte.

Da bei Nr. 2 die Spannung sehr nahe am Zündpotential gewählt werden mußte, so brannten die Lampen nach der Lichtzündung im Dunkeln weiter.

Lampe Nr. 3. An die Spirallampe wurde Gleichspannung angelegt. Bei genügend feiner Abgleichung trat mit Bogenlicht Zündung ein. Die Entladung blieb im Dunkeln bestehen.

Lampe Nr. 5. Diese Lampe ließ sich mit Wechselspannung sehr leicht so einregulieren, daß mit Bogenlicht (mit und ohne Blaufilter) Zündung eintrat. Da die Lampe im Innern, d. h. zwischen den koaxialen Zylindern aufleuchtete, so mußte sie von unten her, d. h. ins Innere bestrahlt werden. Die Entladung löschte bei nachheriger Verdunkelung prompt wieder aus. Hier konnte sehr schön beobachtet werden, daß Belichtung des äußeren Zylinders keine Entladung auslöst.

Lampe Nr. 6. Schließlich wurde noch an eine Glimmlichtpatrone Wechselspannung angelegt. Da die Glaswände metallisch beschlagen waren, wurde auffallendes Licht stark absorbiert. Bei Belichtung mit dem Lichtbogen trat aber ohne weiteres Aufleuchten ein, das dann bei Verdunkelung wieder aussetzte.

Zum Schluß sei noch ein Versuch mitgeteilt, der zu zeigen geeignet sein dürfte, daß die Vorgänge an der Kathode einen wichtigen Faktor für die Entstehung der Entladung bilden. An der Lampe Nr. 1 wurde eine Gleichspannung nahe gleich der Zündspannung angelegt. Sodann näherte man ihr von weitem eine geriebene Glasstange. Schon in ein Meter Abstand setzte die Entladung ein, die nun bestehen blieb. Wurde ein zweites Mal eine geriebene Hartgummistange genähert, trat keine Zündung ein, wohl aber in dem Moment, als die Stange wieder entfernt wurde. Es muß also das elektrische Feld der Kathode zur Auslösung vergrößert werden. Verstärkung des anodischen Feldes hat keine Wirkung.

Sehr schön ließ sich der Effekt auf folgende Weise zeigen. Es wurde Wechselspannung gerade unterhalb der Zündspannung angelegt. Näherte man nun die elektrisierte Glasstange, so leuchtete die Lampe auf und löschte in dem Moment wieder aus, wo der Stab entfernt wurde. Beim Hin- und Herbewegen erhielt man so abwechselnd eine Licht- und eine Dunkel-

periode. Mit dem Hartgummistab erhielt man dasselbe, nur mit dem Unterschied, daß die Lampe beim Entfernen des Stabes leuchtete. Die Erklärung dürfte einfach in folgendem bestehen. Wird ein positiver Körper genähert, so wird das kathodische Feld fortwährend verstärkt. Kommt die Scheitelspannung, so tritt daher Zündung ein. Bliebe nun der positive Körper von diesem Moment an an seinem Platze, so würde die Entladung auslöschen und bei Ankunft der nächsten Scheitelspannung nicht mehr gezündet. Denn während der Entladung wird infolge der starken Ionisierung das von außen induzierte statische Zusatzfeld vernichtet. Wird aber der positive Körper fortwährend genähert, so entsteht zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spannungspitzen ein stets neues Zusatzfeld. Die Lampe leuchtet also während der ganzen Zeit, da der positive Körper genähert wird. Das Leuchten verschwindet sowohl bei unveränderter Lage als bei Wiederentfernen (Schwächen des kathodischen Feldes). Bemerkt sei, daß der Versuch sowohl im Dunkeln, als im beleuchteten Zimmer ausgeführt werden konnte. Wie zu erwarten, trat der Effekt bei Lampe Nr. 5 nicht ein, da hier der Entladungsraum nach außen statisch abgeschirmt war.

Zusammenfassend haben die Versuche folgendes ergeben:

Bei den verschiedenartigsten Glimmlampen ließ sich der Photoeffekt in der Weise nachweisen, daß man eine etwas unterhalb der Zündspannung liegende Gleichspannung anlegte und dann die Lampe belichtete. Das Licht muß möglichst auf die Stelle der Kathode gerichtet sein, wo die Entladung gewöhnlich ansetzt. Die Beleuchtungsintensität muß um so höher gewählt werden, je tiefer die angelegte Spannung unter der regulären Zündspannung liegt. Eine Zündung findet überhaupt nicht mehr statt, wenn die verwendete Spannung unterhalb der für das Aufrechterhalten einer selbständigen Entladung nötigen Mindestspannung liegt. Da die Lampe nach der Zündung brennen bleibt, muß vor jedem neuen Versuch der Lampenstrom unterbrochen werden. Verwendet man Wechselspannung, so findet ebenfalls Zündung durch Licht statt. Verschwindet die durch die Entladung bewirkte Ionisierung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Scheitelspannungen genügend vollkommen, so brennt die Lampe nur während der Belichtung. Sie löscht sofort bei Wiederverdunkelung. Bleibt aber zwischen zwei Scheitelspannungen eine hinreichende Restionisierung, so brennt die Lampe im Dunkeln weiter, d. h. die Restionisierung spielt die Rolle der Photoionisierung. Begünstigt wird dieser Zustand 1. durch eine möglichst an die normale Zündspannung heranreichende Scheitelspannung, 2. durch Wahl von hochfrequentem Wechselstrom. Zur Demonstration des Photoeffektes geeignet sind die Lampen, bei denen die angelegte Spannung nicht zu nahe an die Zündspannung gerückt werden muß, und bei denen die Restionisierung so rasch verschwindet, daß bei den gebräuchlichen Wechselstromfrequenzen ($n = 50$) die Glimmlampe im Dunkeln wieder auslöscht. Hierin zeigen die verschiedenen Lampentypen beträchtliche Unterschiede.

Erwähnt seien noch Versuche über die Zündung der Glimmlampe durch elektrische Influenz. Diese bestätigten, daß die Vorgänge an der Kathode für das Zustandekommen der Entladung eine wesentliche Rolle spielen.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, April 1925.

(Eingegangen 24. April 1925.)

Über den Nachweis retrograder *H*-Partikeln aus zertrümmerten Atomen.

Von Gerhard Kirsch.

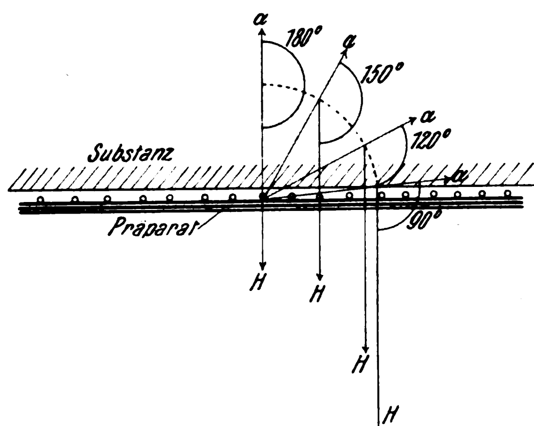
Die Feststellung der Zertrümmerbarkeit der Atomkerne von *B*, *N*, *F*, *Na*, *Al* und *P* unter Abspaltung von schnell bewegten Wasserstoffkernen (*H*-Partikeln)[1]) war bei diesen Elementen besonders dadurch erleichtert, daß infolge der großen Reichweite der *H*-Partikeln die Anwesenheit von freiem Wasserstoff oder von Wasserstoffverbindungen, wodurch natürliche *H*-Partikeln von etwa 30 cm Reichweite miterzeugt werden könnten, als störende Komplikation von vornherein wegfällt. Dies trifft für diese Elemente (außer bei *N*) auch für die rückwärtigen *H*-Strahlen zu.

Da an die Reichweitemessungen der „rückwärtigen" *H*-Strahlen wiederholt Überlegungen theoretischer Art und auch quantitative Berechnungen angeknüpft wurden, wollen wir die Anordnung von Rutherford und Chadwick, mit der diese Messungen gemacht wurden, etwas näher ins Auge fassen.

Das Präparat bestand aus einer einseitig mit $RaB + C$ aktivierten Silberfolie von 4 cm Luftäquivalent, welche mit der aktivierten Seite vom Szintillationsschirm (d. h. vom Beobachter) abgekehrt und der bestrahlten Substanz zugekehrt der letzteren unmittelbar gegenüberstand. Die ganze vom Präparat aus in den Halbraum hinter demselben gerichtete Strahlung fiel somit auf

1) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921, auch **44**, 417, 1922.

die bestrahlte Substanz. Die auf den Szintillationsschirm gerichteten zur Beobachtung gelangenden Teilchen fliegen somit (Figur) in Winkeln



von 90° bis 180° zur Flugrichtung des erzeugenden α-Teilchens hinaus, d. h. es werden bei dieser Anordnung nicht nur retrograde H-Strahlen beobachtet, sondern auch solche, welche viel kleinere Winkel bis zu einem rechten herab mit der Primärstrahlrichtung einschließen. Es läßt sich leicht nachweisen, daß die letzteren an Zahl den echten retrograden Teilchen bedeutend überlegen sind, vorausgesetzt, daß bei der Zertrümmerung eines Atomkernes jede Richtung des heraustretenden H-Teilchens gegen den Primärstrahl gleich wahrscheinlich ist[1]).

Wie aus der Figur hervorgeht, gehören zu immer größeren Winkeln immer kleinere Flächen der Einheitskugel. Es beträgt die Zahl der H-Strahlen, die mit dem zertrümmernden α-Strahl einen Winkel

von	90°—120°	einschließen	50 Proz.
„	120°—150°	„	37 „
„	150°—180°	„	13 „

der Gesamtzahl.

Betrachten wir nun weiter die allgemeine Tatsache, daß die nach vorwärts gerichteten H-Strahlen geschwinder sind als die „nach rückwärts" gerichteten, so spricht schon diese durchschnittliche Abnahme der Geschwindigkeit mit der Zunahme des Winkels dafür, daß in dem Gemisch von rechtwinkelig bis rückwärtig ausgesendeteten H-Strahlen die rechtwinkeligen die schnellsten sind. Machen wir uns die spezielle Annahme zu eigen, daß der beobachtete Geschwindigkeitsunterschied seine Ursache ausschließlich in der Eigengeschwindigkeit des explodierenden Gebildes hat[2]), so folgt daraus

1) l. c. S. 817.

2) H. Pettersson, Proc. Phys. Soc. London **36**, 194, 1924; G. Kirsch, Mitt. Ra-Inst. Wien Nr. 169; Wiener Ber. **133** (IIa).

mit Notwendigkeit, daß die maximalen Reichweiten der sogenannten „rückwärtigen" H-Strahlen in Rutherford und Chadwicks Anordnung (the „backward ranges") in Wirklichkeit zu den rechtwinkelig ausgesendeten Strahlen gehören.

Allen Berechnungen über Moment- und Energieverteilung usw. unter den bei der Atomzertrümmerung entstehenden Teilchen, wie z. B. den von Rutherford und Chadwick in ihren erwähnten Abhandlungen selbst angeführten, ist damit die Grundlage entzogen, insofern sie mit diesen Reichweiten als denen der rückwärtigen oder unter 180° zur Einfallsrichtung des α-Teilchens ausgeschleuderten H-Teilchen rechnen.

Nachdem, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, Rutherford und Chadwick die Existenz von echten retrograden H-Teilchen nicht nachgewiesen haben, ist das Vorhandensein von derartigen H-Teilchen in dem Bereich von mehr als 135° erst durch die in den Wiener Instituten nach besonders entwickelten Methoden ausgeführten Untersuchungen sichergestellt worden[1]).

1) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. 168 u. 173; Wiener Ber. **133** (IIa).

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität am 24. April 1925.

Eingegangen 25. April 1925.

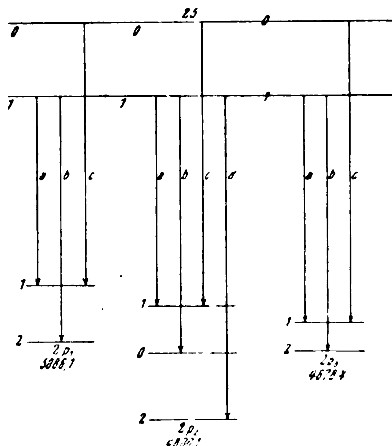
Gesetzmäßigkeiten in der Hyperfeinstruktur von Spektrallinien.

Von Georg Joos.

1. Einleitung. Die Spektrallinien einiger Elemente, insbesondere die des Quecksilbers zeigen eine Aufspaltung („Trabanten"), welche im gewöhnlichen, durch die Quantenzahlen n, k, j charakterisierten Serienschema keinen Platz hat und die seit langem Gegenstand experimenteller Untersuchungen war (Literatur hierüber vgl. den Bericht des Verf., diese Zeitschr. **26**, 357, 1925). Verf. ist nun seit längerer Zeit damit beschäftigt, aus dem über die Linienaufspaltungen vorliegenden Material die Aufspaltung der Terme zu ermitteln. Inzwischen erschien eine Notiz von E. Ruark, F. L. Mohler und R. L. Chenault[1]), wonach es diesen Forschern gelungen ist, die Hyperfeinstruktur der Linien von Quecksilber und anderen Elementen durch Termaufspaltungen darzustellen.

1) E. Ruark, F. L. Mohler und R. L. Chenault, Nature **114**, 475, 1924.

Da zur Beurteilung der Realität derartiger Gesetzmäßigkeiten, bei denen der Zufall nicht ganz ausgeschlossen ist, der Vergleich unabhängig von verschiedenen Seiten gefundener Ergebnisse von Wert ist, sollen im folgenden noch vor Erscheinen der in Aussicht gestellten ausführlichen Arbeit von **Ruark** die vom Verf. an zwei besonders günstigen Objekten festgestellten Beziehungen mitgeteilt werden.



Die in Frage stehenden Feinaufspaltungen sind von viel kleinerer Größenordnung als die Aufspaltungen der gewöhnlichen Multipletts. Um einigermaßen vor zufälligen Übereinstimmungen geschützt zu sein, müssen daher die Wellenlängendifferenzen mindestens auf $^{2}/_{1000}$ A.E. genau ermittelt sein und außerdem dürfen die Komplexe nicht allzu linienreich sein. Während beim Quecksilber die große Zahl von Linien und die in den Abweichungen der einzelnen Beobachter zutage tretenden Schwankungen den innerhalb der Meßfehler gefundenen Regelmäßigkeiten mißtrauen lassen, liegen die Verhältnisse bei dem Cadmiumtriplett $2p_i - 2s$ und der Wismutlinie 4722 wesentlich günstiger. Hier stimmen die von mehreren Beobachtern[1]) gefundenen Werte vorzüglich überein, so daß die Mittelwerte auf $^{1}/_{1000}$ A.E. genau sein dürften.

2. Aufspaltung des Cadmiumtripletts $2p - 2s$ und der Wismutlinie 4722.

Da nur die Differenzen der Schwingungszahlen in Frage kommen, geben wir der Hauptlinie willkürlich die Wellenzahl 1 und erhalten dann folgende Wellenzahlen für die Komponenten des Cadmiumtripletts:

$\lambda = 5086{,}1$	$\lambda = 4800{,}1$	$\lambda = 4678$
a 0,705	*a* 0,747	*a* 0,860
b 1,000	*b* 1,000	*b* 1,000
c 1,100	*c* 1,148	*c* 1,255
	d 1,350	

Bildet man bei jedem Komplex sämtliche Wellenzahlendifferenzen, so sieht man, daß die Differenz 0,397 mit einer Schwankung von 0,004 bei jeder der 3 Linien auftritt. Die angegebene Schwankung entspricht gerade einem Fehler in der Wellenlänge von $^{1}/_{1000}$ A.E. Andererseits beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß in 3 Gruppen von 3, 5 und 3 Zahlen zwischen 0 und 400 ein und dieselbe Zahl mit einem Fehlerbereich von ± 4 in jeder Gruppe vorkommt, wie leicht einzusehen:

$$\frac{5 \cdot 8 \cdot 3}{400} \cdot \frac{3 \cdot 8}{400} = 1{,}8 \text{ Proz.}$$

Angesichts dieser geringen Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Übereinstimmung sehen wir diese Differenz als die Aufspaltung des gemeinsamen Terms $2s$ an. Die p-Terme müssen dann ebenfalls komplex sein. Die beobachtete Anzahl der Trabanten läßt nun vermuten, daß für die Übergänge zwischen den Niveaukomplexen ein Auswahlprinzip ähnlich dem der inneren Quantenzahl j gelten muß. Ordnet man den einzelnen Teilniveaus neue Quantenzahlen („Feinquantenzahlen" f nach dem Vorschlag von **Ruark**) zu und überträgt auf diese die für die innere Quantenzahl j geltenden Auswahlregeln einschließlich des Verbots $0 \rightarrow 0$, so kommt man zu dem in der Figur gezeichneten Niveauschema. Eine Abweichung gegenüber dem Verhalten der gewöhnlichen Multipletts besteht in der Reihenfolge der p_2-Niveaus, welche nicht mit den Quantenzahlen monoton wachsen oder abnehmen, sowie in der Kombination geradzahliger und ungeradzahliger Termmultiplizitäten.

Die Aufspaltung der *Bi*-Linie 4722 hat ganz den Typ eines zusammengesetzten *pd*-Tripletts:

0,000		0,145		0,339	
	(0,145)		(0,194)		
		0,963		1,164	1,420
			(0,201)		(0,256)

Der Unterschied von 0,007 ν-Einheiten liegt ganz innerhalb der Meßfehler.

3. Rationale Beziehungen zwischen den Termdifferenzen: Die Aufspaltungen der Cadmiumterme lassen sich als ganze Vielfache von 0,05 darstellen:

1) *Cd*-Linien: L. Janitzki, Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906; **29**, 833, 1909; W. Mohammed, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1912.
Bi-Linien: Zusammenstellung bei Merton, Astrophys. Journ. **47**, 102, 1918.

$$p_1^{(2)} - p_1^{(1)} = 0{,}295 = 6 \cdot 0{,}05 - 0{,}005$$
$$p_2^{(0)} - p_2^{(1)} = 0{,}253 = 5 \cdot 0{,}05 + 0{,}003$$
$$p_2^{(2)} - p_2^{(0)} = 0{,}350 = 7 \cdot 0{,}05$$
$$p_3^{(2)} - p_3^{(1)} = 0{,}140 = 3 \cdot 0{,}05 - 0{,}01$$
$$s^{(1)} - s^{(0)} = 0{,}397 = 8 \cdot 0{,}05 - 0{,}003$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß dies ein Spiel des Zufalls ist, berechnet sich als die Wahrscheinlichkeit, daß 5 Zahlen zwischen 0 und 40 innerhalb eines Bereichs von $+1$ ganze Vielfache von 5 sind, zu $\left(\frac{8 \cdot 2}{40}\right)^5 \approx 1$ Proz.

Auch bei der Aufspaltung der *Bi*-Terme macht sich merkwürdigerweise derselbe gemeinsame Teiler 0,05 bemerkbar. Übrigens weisen auch Ruark und seine Mitarbeiter auf derartige rationale Beziehungen hin.

4. Zusammenfassung: Die Hyperfeinstruktur der Cadmiumtripletts und der Wismutlinie 4722 weist mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Existenz einer weiteren Quantenzahl f hin, für welche dieselben Auswahlregeln wie für die innere Quantenzahl gelten. Die Termaufspaltungen sind innerhalb der Fehlergrenzen ganze Vielfache einer Grundaufspaltung, die bei Cadmium und Wismut wohl zufällig identisch ist.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, März 1925.

(Eingegangen 25. April 1925.)

Über die Geigersche Spitzenkammer.

Von Theodor Wulf.

Die vorliegende Arbeit ist entstanden aus dem Versuch, die Zählung der Alphateilchen mittels der Geigerschen Spitzenkammer so weit zu vereinfachen, daß sie auch im Unterricht ohne kostspielige Instrumente und ohne zu lange Vorbereitungszeit vorgeführt werden könne. Über die Ergebnisse dieser Bestrebungen wird an anderer Stelle berichtet werden. Es hat sich aber gezeigt, daß die zunächst zur Vereinfachung der Versuche herangezogenen Mittel doch zugleich eine Erweiterung der Beobachtungsmethoden enthalten, indem sie teilweise andere Seiten des Vorgangs zur Darstellung bringen. Da wir bei dem großen Dunkel, das über dieser Erscheinung liegt, vorläufig noch ganz darauf angewiesen sind, das Tatsachenmaterial nach möglichst vielen Richtungen zu vermehren, so möchte ich meine Beobachtungen hier mitteilen.

I. Die Beobachtungsmittel.

1. Als Hochspannungsquelle benutzte ich, zunächst mangels einer Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie eine Leidener-Flasche, die durch ein Influenzmaschinchen geladen wurde. Ein zugeschaltetes Braunsches Elektrometer erlaubte die Spannung abzulesen. Es zeigte sich aber bald, daß geladene Leidener-Flaschen, namentlich für orientierende Versuche, der Hochspannungsbatterie entschieden überlegen sind. Wenn die Leidener-Flasche zu hoch aufgeladen ist, tritt aus der Spitze der Ionisationskammer Selbstentladung ein, dadurch sinkt das Potential und der Punkt, wo diese Selbstentladung aufhört, ist die höchste Spannung, die man der mit der Spitze versehenen Kammer geben kann, das ist zugleich die günstigste, wirksamste Spannung für die Versuche der Entladung durch Radium. Man braucht also nach einer für die betreffende Nadel geeigneten Spannung gar nicht zu suchen. Beim Gebrauch der Leidener-Flasche stellt sich die geeignetste Spannung ganz von selber ein.

Teils durch mangelhafte Isolation, teils durch die von Radium hervorgerufenen Entladungen fällt nun die Spannung der Flasche je nach ihrer Größe und der Höhe der vorausgegangenen Aufladung langsam weiter, und führt so ganz von selbst dazu, das Verhalten der Ionisationskammer bei den verschiedenen Potentialen zu beobachten, ohne daß man irgend etwas dazu tun müßte. Sehr zweckmäßig ist es, möglichst große Flaschen, oder mehrere kleinere zu verwenden, da sonst die Spannung oft schneller abfällt als wünschenswert ist. In einem günstigen Fall konnte man mit einer großen Flasche von ungefähr $^1/_2\,m^2$ Belegfläche, die erst höher aufgeladen einige Minuten gestanden hatte, dann durch einen angehaltenen Holzstab bis zum Aufhören der Selbstentladung entladen war, die durch ein *Ra*-Präparat angeregten Elektrometerausschläge $^1/_4$ Stunde lang verfolgen, ohne daß man hätte nachladen müssen.

2. Die benutzten Spitzen waren Platin, Stahl, Aluminium, Graphit, jedoch wurden die meisten Beobachtungen mit polierten Stahlspitzen gemacht, nachdem ich in den Grammophonnadeln ein Material gefunden hatte, das in sehr nahe gleicher Beschaffenheit überall sehr billig zu bekommen ist, und keiner anderen Bearbeitung bedarf, als daß man es von anhängenden Staubteilchen sauber wischt. Diese eine Forderung ist aber sehr ernst zu nehmen. Oft gaben Nadeln, die sich erst als ganz unbrauchbar erwiesen hatten, nachdem sie mehrmals unter einer Lupe bei grellem Licht von Staubteilchen und Fäserchen gereinigt waren, die vorzüglichsten Resultate. Die Spannungen, die diese wenig feinen Spitzen brauchen, sind zwar wesentlich höher als die sonst üblichen und liegen meist bei 3000 Volt. Das scheint aber kaum als Nachteil bezeichnet werden zu können, da

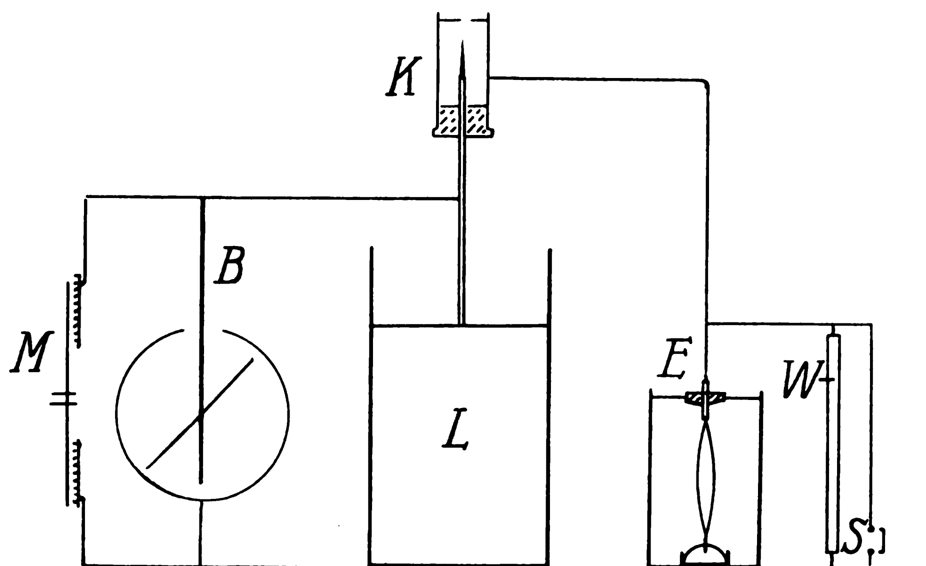


Fig. 1.

man eine Leidener-Flasche mit einer Influenzmaschine ebenso leicht und schnell auf 3000 wie auf 1000 Volt laden kann. Dafür sind dann auch die Entladungen um so kräftiger und Aufladungen des Elektrometers auf 50 Volt und höher konnten leicht erzielt werden.

3. Die Entladungen aus den Spitzen wurden durch schnell ausschlagende Elektrometer nachgewiesen. Bei der Stärke derselben war eine hohe Empfindlichkeit nicht erforderlich, und sowohl die Einfaden- wie die Zweifadenelektrometer des Verfassers gaben so weite Ausschläge, daß sie in einem großen Hörsaal leicht zu sehen waren. Das Einfadenelektrometer konnte dabei auch ohne Hilfsladung verwendet werden. Der Faden war mit einer Schneide verbunden, die andere Schneide geerdet. Die Fadenspannung war eine mittlere[1]). Das Elektrometer mißt die gesamte von einem Teilchen in der Ionisationskammer erzeugte Ionenmenge eines Vorzeichens. Meist wurden die Ausschläge einfach beobachtet, zur Untersuchung einiger Punkte wurden sie auch fortlaufend photographisch registriert. Als hohen Widerstand zur Entladung des Elektrometers zwischen den einzelnen Entladungen benutzte ich einen gewöhnlichen Schiefergriffel, nachdem das umhüllende Papier abgekratzt war. Anfangs haben die Griffel meistens eine zu hohe Leitfähigkeit, wenn sie aber einige Tage in einem trockenen Raume gelegen haben, ist ihr Widerstand hoch genug.

1) Um diese für die Atomtheorie grundlegenden Versuche auch weniger bemittelten Anstalten zu ermöglichen, habe ich E. Leybolds Nachf., Köln auch ein schnell ausschlagendes Elektroskop angegeben, in der Preislage der üblichen Blättchenelektroskope. mit welchem die Versuche sogar im halbverdunkelten Saal vorgeführt werden können, worüber ebenfalls an anderer Stelle Näheres mitgeteilt wird.

Die ganze Schaltung ist aus Fig. 1 zu erkennen, sie besteht aus Leidener-Flasche L, Spitzenkammer K, Braunschen Elektrometer B, Influenzmaschine M, Zweifadenelektrometer E, hohem Widerstand W und einer Erdleitung S als Sicherung für das Elektrometer.

4. Schon mehrfach[1]) wurde die Elektronenröhre zur weiteren Verstärkung der Einzelentladungen herangezogen und dadurch jüngst von Greinacher[2]) so lautes Knacken im lautsprechenden Telephon erzielt, daß man auf diese Weise die Erscheinung auch einem großen Zuhörerkreis vorführen konnte. Da ich so starke Elektrometerwirkungen hatte, versuchte ich die Entladung ohne die Elektronenröhre durch das Telephon nachzuweisen, wobei ich allerdings ein hochohmiges Doppeltelephon von 2000 Ohm Widerstand anlegte und hatte damit auch sofort Erfolg. In der Folge erwies sich dann das Telephon als ein außerordentlich einfaches und bequemes Beobachtungsmittel: keine Verdunklung des Zimmers, keine Aufstellung eines Apparats, dabei volle Bewegungsfreiheit und freie Hände; die ganze Versuchsanordnung von kaum zu übertreffender Einfachheit. Das Wesentliche zeigt Fig. 2, die Leidener-Flasche L, Spitzenkammer K und das Telephon T, wozu noch zur Bequemlichkeit, nicht zum Gelingen der Versuche selbst das Braunsche Elektrometer und zum Aufladen irgendein Influenzmaschinchen kommen, wie in Fig. 1.

1) A. F. Kovarik, Phys. Rev. 13, 153, 272, 1919; W. Kutzner, Zeitschr. f. Phys. 21, 281, 1924.

2) Greinacher, Zeitschr. f. Phys. 23, 361, 1924.

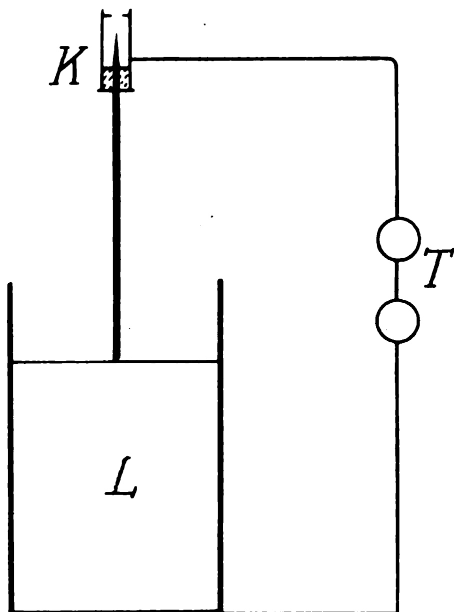


Fig. 2.

Die Verstärkungsröhre hat zur Demonstration vor einer größeren Zuhörerschaft gewiß ihren Wert, für den Forschungsbetrieb ist das unverstärkte Hören entschieden vorzuziehen, nicht bloß der viel größeren Einfachheit der Versuchsanordnung wegen, sondern vor allem deshalb, weil die Verstärkerröhre ihrerseits ebenfalls Geräusche hervorbringt, die dann von den Geräuschen der Ionisationskammer oft nicht mit Sicherheit zu unterscheiden sind[1]). Für eine beschränkte Zahl von Beobachtern (etwa einer zusammenarbeitenden Gruppe bei praktischen Übungen) ist auch das unverstärkte Geräusch der Alphateilchen zu hören, man braucht nur mehrere Telephone hintereinander zu schalten. Überhaupt enthält der Versuch in dieser Form mit Leidener-Flasche und Telephon nur noch Apparate, die man ohne Bedenken auch Schülern in die Hand geben kann.

Da das Telephon ungleich schneller folgt als das Elektrometer (bis zu mehreren tausend Schwingungen in der Sekunde) und unser Ohr schneller wahrnimmt als unser Auge, so ist das Telephon nicht bloß ein Ersatz für das Elektrometer, es zeigt manche Erscheinungen mit Einzelheiten, die das Elektrometer nicht darstellen kann. Wenn man durch andere Geräusche nicht gestört wird, und durch einige Übung sich vorgebildet hat, hört man eine ganze Reihe von Einzelheiten heraus. Man bemerkt zum Beispiel, daß die Geräusche der Radiumstrahlen zwar meistens punktförmig sind, sich aber bei sehr hohen Spannungen zuweilen zu einem kurzen Strich ausdehnen. Man lernt verschiedene Arten der Selbstentladung unterscheiden und anderes mehr.

5. Endlich habe ich noch ein Beobachtungsmittel gebraucht, — das eigene Auge. Wenn man nämlich die Versuche im Dunkeln macht mit vollständig ausgeruhtem Auge, so bemerkt man, daß jedem Ausschlag des Elektrometers, jedem Knacken des Telephons ein Aufleuchten der Spitze entspricht. Bei starken Entladungen, großen Elektrometerausschlägen und lautem Telephonknacken entsprechend, sind die Funken sehr deutlich wahrzunehmen, bei schwächer werdenden Entladungen aber versagt das Auge etwas früher als das Elektrometer und das Telephon. Die Beobachtung geschah in der Weise, daß in die Mantelfläche der zylindrischen Ionisationskammer (Fig. 3) ein kurzes Rohrstück R eingesetzt wurde, in welchem sich als Lupe ein schwaches Mikroskopobjektiv verschieben ließ, das auf die Nadelspitze und den Raum vor der Nadelspitze gerichtet war.

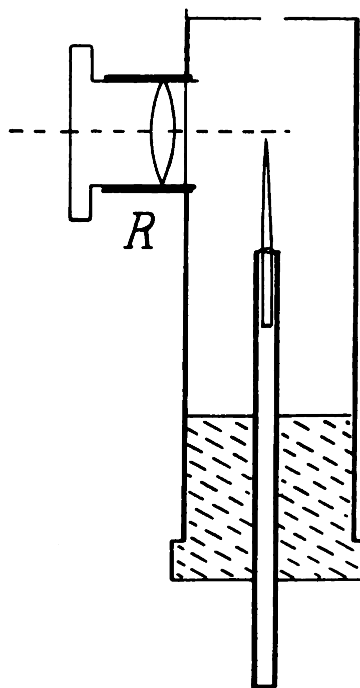


Fig. 3.

II. Beobachtungsergebnisse.

A. Die Entladungsspannung.

1. Der Gebrauch der Leidener-Flasche mit einem Braunschen Elektrometer zur Messung

1) Wie schwierig es ist, alle Störungen aus den Elektronenröhren fernzuhalten, geht vielleicht am deutlichsten aus dem Umstand hervor, daß Greinacher (Zeitschr. f. Phys. **23**, 379, 1924) diesem Punkt einen ganzen Aufsatz widmet.

ihrer Spannung führte zunächst zu einer greifbaren Feststellung der Eigenschaften, welche eine „gute“ und eine „schlechte“ Nadel unterscheiden. Ist die Spannung der Flasche zu gering, so wird die Entladung durch die Radiumstrahlen zu schwach, Elektrometer und Telephon sprechen nicht mehr an. Andrerseits wenn die Spannung zu hoch ist, tritt Selbstentladung ein (auch bei Abwesenheit von *Ra*-Strahlen). Zwischen diesen beiden Grenzen liegt der Arbeitsbereich der betreffenden Spitze. Eine Nadel ist nun um so besser, je weiter diese zwei Grenzen auseinanderliegen. Fallen beide zusammen, oder liegt gar die obere Grenze noch tiefer als die untere, d. h. findet Selbstentladung statt bis herab zu Spannungen, welche nicht genügend hoch sind zu einer hinreichenden Vervielfältigung der Ionen, so ist die Spitze unbrauchbar. Diese Feststellung führt sofort zu einer sehr praktischen Folgerung. Um zu finden, ob eine Spitze brauchbar ist, lade man die Leidener-Flasche bis zum Eintreten der Selbstentladung, warte einige Sekunden, bis die Selbstentladung aufhört und bringe dann sogleich das *Ra*-Präparat heran. Wenn man dann (am bequemsten im angehängten Telephon) nicht sogleich das atomistische Trommelfeuer hört, so braucht man nicht mehr nach etwaigen anderen günstigen Potentialen zu suchen. Die Spitze ist, so wie sie in der Ionisationszelle sitzt, sicher unbrauchbar.

Die Ursache des „Nichtgehens“ liegt aber nicht etwa darin, daß die untere Grenze des wirksamen Bereichs zu weit nach oben gerückt wäre, bis an oder über die obere Grenze, sondern nach allen meinen Erfahrungen darin, daß die obere Grenze, also die Selbstentladung sich zu weit nach unten erstreckt. Diese Ansicht stützt sich vor allem auf die Beobachtung durch das Telephon. Wenn die Selbstentladung noch bei guter Intensität plötzlich abbricht, so hat man eine gute Nadel. Wenn sie sich aber, immer schwächer werdend, lange hinauszieht, so hat man nachher mit *Ra*-Strahlen keine oder nur sehr schwache Wirkung zu erwarten. Außerdem belehrt das Telephon, daß man hier mehrere verschiedenartige Störungen zu unterscheiden hat. Deutlich ausgeprägt ist der Unterschied der Selbstentladung, die man beschreiben kann als Knarren (scharfe schnell aufeinanderfolgende Einzelstöße, die mit den Wirkungen der Alphastrahlen große Ähnlichkeit haben, Pfeifen (ein langgezogener Ton, mit deutlich angebbarer Tonhöhe, die mit abnehmender Spannung der Leidener-Flasche schnell tiefer wird, in einigen Sekunden mehrere Oktaven durchlaufend), Rauschen (ohne angebbare Tonhöhe) und Hauchen (so schwach, daß man es nur bei größter Stille vernehmen kann). Je sorgfältiger ich die Nadeln vor dem Einsetzen mit der Lupe auf anhängende Körnchen und Fäserchen untersucht habe, desto mehr hat das Knarren und Pfeifen aufgehört.

2. Sicher ist von Einfluß auf die Höhe der Entladungsspannung die Feinheit der Spitze, wie allgemein beobachtet wurde. Während man bisher mit besonders zugeschliffenen Spitzen 1200—2000 Volt Entladungsspannung hat, liegt dieselbe bei stumpferen Spitzen höher. Die handelsüblichen Grammophonnadeln verlangten je nach der Feinheit der Nadeln (Leisespieler- oder Starkton-Nadeln) 2500—3500 Volt. Ein Unterschied infolge des Materials (geprüft wurden *Pt*, Stahl, Aluminium, Graphit) konnte nicht bemerkt werden. Bei dem überwiegenden Einfluß von Störungen durch kleine Stäubchen, ist es aber wohl möglich, daß ein Materialeinfluß durch andere Einwirkungen verdeckt wurde.

3. Das Vorzeichen der Spitzenladung kommt sehr bestimmt zur Geltung. Positiv geladene Spitzen haben stets einen wirksamen Bereich, der einige hundert Volt höher liegt, als negativ geladene Spitzen. Der Unterschied zwischen den wirksamen Bereichen beträgt meist gegen 500 Volt.

Um das schnell feststellen zu können, wurde die Leidener-Flasche von dem Tisch isoliert aufgestellt. Durch einen zwischengeschalteten, ebenfalls hochisolierten Kommutator konnte dann durch einfaches Umlegen die Spitze mit dem einen oder anderen der zwei Belege verbunden werden, ohne daß die Flasche umgeladen zu werden brauchte. Mit dem Telephon wurde der wirksame Bereich festgestellt und an dem Braunschen Elektrometer die Spannung abgelesen.

Tabelle I.

Wirksamer Bereich von Nadeln verschiedenen Materials. Angaben in Skalenteilen des Braunschen Elektrometers. 1 Skalenteil = 300 Volt.

Spitzenmaterial	Wirksamer Bereich + Spitzenladung	— Spitzenladung
Platin ungeglüht . .	11,2—11,1	11,2—9,9
	11.1—10,7	10,3—9,5
Stahl (Grammophonnadel)	12.0—11.8	12.2—9,9
	11.3—11,1	11.5—9,7
Aluminium	10.0—9,6	9,4—8,5
Graphit stumpf . . .	16,0—15,95	17,0—16,0
„ zugefeilt . .	unwirksam	10.9—10,5

Tabelle I enthält einige Beispiele der Messungen. Die Höhe des wirksamen Bereiches hängt sehr von der Gestalt der Spitze ab. Daher können nur die +- und —-Bereiche derselben Nadel und die Weite ihrer wirksamen Bereiche miteinander verglichen werden.

4. Aus Tabelle I ersieht man zugleich, daß die Größe des wirksamen Bereiches für die

beiden Vorzeichen sehr verschieden ist. Für negativ geladene Spitzen ist er viel größer als für positiv geladene. Erstere haben meistens einen Bereich von etwa 500 Volt, zuweilen noch größer, für letztere geht er kaum über 100 Volt. Positive Bereiche von 200 Volt sind selten zu beobachten.

5. Die Brauchbarkeit einer Spitze bei positiver und negativer Ladung ist weitgehend unabhängig voneinander. Eine gute Brauchbarkeit bei positiver Ladung besagt noch keineswegs auch gute Wirkungen bei negativem Vorzeichen und umgekehrt. Aus dieser Verschiedenheit der Höhe und Ausdehnung des wirksamen Bereiches für die beiden Vorzeichen, erklären sich die Angaben der Literatur, wonach positive Spitzen unwirksam sein sollen.

6. Der Gasgehalt der Zelle ist auf die Entladungsspannung von großem Einfluß, wie schon Shrader[1]) feststellte. Sehr einfach kann man das nachweisen durch folgenden Versuch. In das kleine seitliche Ansatzrohr der Zelle, das sonst zur Aufnahme der Lupe diente, wurde in einem Fingerhut ein Pfröpfchen Watte gebracht, die mit Benzin getränkt war. Sowie der Benzindampf sich in der Zelle ausgebreitet hatte, mußte man die Ladung der Flaschen um etwa 600 Volt erhöhen, um dieselbe Wirkung zu erzielen, wie in atmosphärischer Luft. Entsprechend hörte die Wirkung bei sinkender Flaschenspannung auch früher auf. Wenn man dann aber den Fingerhut mit dem Benzinpfropf entfernte, so setzte plötzlich, ohne daß man sonst irgend etwas an der Apparatur zu berühren brauchte (das *Ra*-Präparat lag dauernd vor der Öffnung der Ionisationskammer), die Entladung wieder ein, wenn nämlich der Benzindampf abgeflossen war, und hörte erst auf, wenn das Potential bis auf das für atmosphärische Luft geltende Minimum gesunken war.

Weitere Versuche wurden gemacht mit CO_2- und H_2-Gas, die ohne weitere Reinigung, nur unter Einschaltung einer Trockenröhre mit Phosphorpentoxyd käuflichen Bomben entnommen wurden. Kohlensäure verlangte, ähnlich wie Benzindampf, eine bedeutend höhere Spannung als atmosphärische Luft, Wasserstoff eine geringere.

Tabelle II.

Wirkungsbereich für Kohlensäureatmosphären. Stahlspitze positiv.

Vorversuch in Luft 26.1.25. Wirksamer Bereich	11,4—11,2
In Kohlensäure nach 15 Minuten	15,6—13.8
„ „ „ 20 Minuten	16.0—14.0
Kohlensäure abgelassen. Luft herein nach 5 Min.	11,6—11,3
„ „ „ „ „ 10 „	11.5—11,3

1) Shrader, Phys. Rev. **6**, 292. 1915.

Die Anfangswerte stellen sich also wieder her, ein Zeichen, daß die Nadel sich in ungestörter Verfassung befand. Ähnlich verliefen die Versuche jedesmal. Zu beachten ist die Erhöhung des wirksamen Bereiches von 3420 bis 3360 Volt in Luft auf 4800—4200 Volt in CO_2 und zugleich die außerordentlich viel größere Weite des Bereiches von 60 Volt in Luft gegen 600 Volt in CO_2.

Tabelle III.

Wirkungsbereich in H_2 von Atmosphärendruck.

	Stahlspitze	
	Nadel positiv	Nadel negativ
Vorversuch in Luft	11,1—11,0	12,1—9,4
H_2 eingeleitet nach 20 Min.	8,0	7,1—6,2
Nachversuch in Luft . . .	11,1—11,0	14,0—8,4

Der Wirkungsbereich war in H_2-Gas für positive Spitzen so klein, daß am Braunschen Elektrometer keine andere Ablesung möglich war, als gerade der Wert, bei welchem das Telephon die Alphateilchen anzeigte.

7. Die Abhängigkeit der wirksamen Spannung vom Gasdruck wurde schon von Rutherford und Geiger[1]) und später wiederholt festgestellt, Von mir wurden dahingehende Versuche nur mit atmosphärischer Luft angestellt, mit dem Ergebnis, daß Verminderung des Drucks ähnlich wirkte, wie Einführung eines leichteren Gases.

Tabelle IV.

Wirkungsbereich einer Stahlspitze in Luft veränderlichen Druckes.

Luftdruck cm *Hg*	Spitze positiv	Spitze negativ
75	11,7—11,4	11,0—9,5
49	9,4—9.2	9,0—7,8
40	8,8	7,8—6,9
35	versagt	7,2—6.4

Als besonders beachtenswert möchte ich das Ergebnis für die positiv geladene Spitze hervorheben, daß mit abnehmendem Druck der positive wirksame Bereich immer mehr zusammenschrumpft. Während er bei Atmosphärendruck 100 Volt beträgt, hat man bei ca. 50 cm nur noch 60 Volt Spielraum, bei 40 cm ist eine Ausdehnung mit dem Braunschen Elektrometer nicht mehr nachzuweisen, man kann aber die Stöße im Telephon noch hören. Bei 35 Volt gelang auch das nicht mehr. Wenn man dann den gewöhnlichen Druck wieder herstellte, zeigten

1) Rutherford u. Geiger, diese Zeitschr. **10**, 1, 1909.

sich sogleich wieder die Ausgangswerte nach Höhe und Weite des Wirkungsbereichs.

8. Nach einem Einfluß der Feuchtigkeit der Zellenluft wurde wiederholt gesucht, indem an das seitliche Ansatzrohr (Fig. 3) ein kurzes geschlossenes Gefäß angesteckt wurde, das zuerst längere Zeit (bis 14 Tage) mit metallischem *Na* versehen war, wodurch bekanntlich ein hoher Grad von Trockenheit erzielt wird, dann wurden statt des *Na* einge Tropfen Wasser in das Gefäß gebracht. Nachdem zahlreiche Forscher[1]) einen großen Einfluß der Feuchtigkeit auf die Entladung in Gasen festgestellt haben, mußte man auch hier einen ähnlichen Einfluß vermuten. Die Versuche gaben aber kein deutlich erkennbares Resultat. Man darf daraus wohl nur schließen, daß der Einfluß der Feuchtigkeit bei diesen mehr summarischen Versuchen noch zu sehr durch andere mehr hervorstechende Einflüsse verdeckt wird.

9. Über den Einfluß der Richtung, in welcher die Teilchen in die Kammer eindringen müssen, um die Entladung einzuleiten, hat Kutzner[2]) eingehende Versuche angestellt. Er findet, daß die Strahlen nur wirksam sind, wenn sie innerhalb eines gewissen Kegels mit der Nadel als Spitze verlaufen und namentlich, daß Strahlen, die die Spitze senkrecht treffen, keine Entladung auslösen. Meine Versuche gaben hier insofern ein abweichendes Resultat, daß, wenn ich das *Ra*-Präparat (Ra-Sulfat auf dem Knopf einer Stecknadel) nach Fortnahme der Lupe vor die seitliche Öffnung (Fig. 3) der Kammer hielt, die Wirkungen nach Zahl und Art dieselben waren, als wenn die Strahlen von oben kommend der Nadel parallel liefen. Ich habe den Versuch sehr oft wiederholt, immer mit demselben Ergebnis. Es konnte auch keine merkliche Verminderung der Wirkung festgestellt werden.

B. Die Entladungsart.

Die Betrachtung der Spitze während der Entladung durch die seitwärts eingeführte Lupe ergab folgende Resultate. Sowohl bei positiv, als auch bei negativ geladener Spitze konnte man bei jedem Knacken im Telephon zugleich ein Aufleuchten der Spitze wahrnehmen. Bei zunehmender Anpassung des Auges und sorgfältigem Fernhalten störenden Lichtes traten noch weitere Einzelheiten hervor. Bei jedem Aufleuchten bildete sich eine vollständige Büschelentladung aus. Auf der positiven Spitze saß ein feines glimmendes Pünktchen, dann folgte, ganz scharf zu sehen, ein winziger Dunkelraum und daran schloß sich ein besenförmiges Büschellicht, in dem deutlich einzelne helle Strahlenbahnen zu unterscheiden waren. (Es wäre wohl möglich, das Bild mikrophotographisch aufzunehmen, allein da die Bilder der aufeinanderfolgenden Entladungen doch verschieden ausfallen, kann man von einer solchen Aufnahme keine weiteren Einzelheiten erwarten, solange man nicht ein so lichtstarkes Objektiv hat, daß man von einem einzelnen Alphastrahl einen genügenden Eindruck erhalten kann.)

Das Büschel bildete einen Kegel, dessen Spitze die Nadelspitze war. Die Öffnung des Lichtkegels wurde nach der Erscheinung nachgezeichnet und dann gemessen, sie ergab sich bei positiver Nadelladung der Größenordnung nach zu 10^0. Deutlich davon unterschieden war das Büschellicht, das sich bei negativ geladener Spitze ausbildete. Weit ausladend erfüllte es einen Kegel von fast 180^0 Öffnung, die Achse in der Verlängerung der Nadel. Die Grenzlinien waren aber nicht gerade, sondern von der Nadel fort gekrümmt. Zuweilen glaubte ich zu sehen, daß auf der Nadel zuerst ein kurzer leuchtender Stiel aufsaß, von vielleicht $^1/_2$ mm Länge, der sich dann zu dem breiten Strauß entfaltete.

Man wird also allgemein sagen können, die Entladung in der Geigerschen Spitzenkammer erfolgt in der Weise, daß durch die Einwirkung der Ionisation von *Ra*-Strahlen eine Büschelentladung aus der Spitze ausgelöst wird.

C. Eine Höchstzahl der Entladungen.

Endlich sei noch ein Ergebnis beschrieben, das durch Zusammenwirkung aller Mittel, des Elektrometers, des Telephons und der Lupe erzielt wurde. Als ich einmal mit dem Telephon beobachtete und trotz sehr nahe gehaltenem *Ra*-Präparat (Nadel aus einem Spinthariskop) die Geräusche nicht zu hören waren, wollte ich das Präparat beiseite legen. Da hörte ich im Telephon während des Fortnehmens plötzlich mehrere Stöße von *Ra*-Strahlen. Beim Wiedernäherkommen dieselbe Erscheinung: im Abstand von einigen Zentimetern deutliche Wirkung, bei größerer Annäherung wurden die Stöße wieder seltener und verstummten dann gänzlich. Der erste Gedanke, daß die Strahlen am Beginn ihrer Bahn weniger die Luft ionisieren, erwies sich sofort als nicht zutreffend. Denn wenn man diese ersten höchsten Geschwindigkeiten sich in einem zwischengeschobenen Glimmerblättchen verlaufen ließ, blieb der Effekt be-

1) Angefangen von E. Warburg und seinen Mitarbeitern bis Edgar Meyer und seinen Schülern (Literaturverzeichnis siehe Pedersen, Ann. d. Phys. **71**, 217, 1923).

2) W. Kutzner, Zeitschr. f. Phys. **23**, 117, 1924.

stehen. Als jedoch eine Blende mit viel kleinerer Öffnung eingelegt wurde, blieb er aus, man hatte die größte Stoßzahl bei der größten Annäherung. Es schien also, als ob es eine gewisse Höchstzahl von Stößen gäbe, und daß schneller aufeinanderfolgende Teilchen nicht getrennt zur Beobachtung kommen könnten.

Wenn das richtig war, so mußte ein stärkeres *Ra*-Präparat auch mit der kleinen Blende den Effekt zeigen. Das war auch der Fall.

Und bei derselben größeren Blende, mußte das Maximum der Stöße für das stärkere Präparat in größerer Entfernung liegen als für das schwächere. Das war ebenfalls richtig. Die schwach aktive Spinthariskopspitze gab das Maximum in etwa 3 cm Abstand, das stärkere Präparat in etwa 29 cm. Die maximale Zahl aber war für das starke, wie für das schwache Präparat, vorläufig nach dem Rasseln im Telephon beurteilt, die gleiche.

Man wird nun fragen, ob das Telephon vielleicht eine größere Zahl nicht melden konnte. Diese Erklärung ist aber entschieden zurückzuweisen. Denn:

1. Ist die Zahl gar nicht so groß. Wenn man auch nicht so schnell zählen kann, so kann man doch deutlich die Stöße als Einzelstöße voneinander unterscheiden. Ich habe die maximale Zahl damals auf 20 in der Sekunde geschätzt und das hat sich nachher beim Registrieren auch als nahezu richtig erwiesen. Die Telephonplatte aber macht bei den höhern Tönen der drahtlosen Telephonie mehrere tausend Schwingungen in der Sekunde.

2. Der genannte Effekt zeigte sich nur, wenn die Spitze + geladen war. Bei — geladener Spitze stieg die Zahl der Stöße auch bei dem stärkeren Präparat mit der Annäherung beständig an und erreichte offenbar viel höhere Werte.

3. Den Ausschlag gab aber die Beobachtung der Spitze durch die Lupe. Solange die Zahl der Stöße im Telephon zunahm, sah man auch das positive Büschellicht an der Spitze jedesmal hervorbrechen. Bei größerer Annäherung aber, wurde nicht etwa das Büschellicht ununterbrochen, sondern wie das Knacken im Telephon seltener wurde, trat auch das Büschellicht immer seltener auf. Es blieb aber zwischen den verschiedenen Büschellichtblitzen das feine Glimmlichtchen auf der Spitze in der Kammer bestehen. Und als bei größter Annäherung das Telephon gar keinen Stoß mehr verzeichnete, war auch das Büschellicht vollständig verschwunden, nur das Glimmpünktchen blieb auf der Spitze stehen, solange das *Ra*-Präparat genähert und die Spannung der Leidener-Flaschen genügend hoch blieb. Als dann die Erscheinung mit dem Registrierelektrometer aufgenommen wurde, zeigte sich folgendes. Anfangs erschienen die üblichen Ausschläge bis zur Höchstzahl. Dann traten bei größerer Annäherung in einem Übergangsstadium zuerst ganz regellos kleinere Ausschläge ein, zwischen denen das Elektrometer aber nicht zur Ruhelage zurückkehrte. Und wenn bei noch größerer Annäherung des *Ra* im Telephon das Knacken verstummte und das Büschellicht durch das beständig leuchtende Glimmlicht ersetzt war, zeigte das Elektrometer einen größeren Dauerausschlag, von schwachen schnellen Schwankungen überlagert. Da das Elektrometer zugleich durch einen hohen Widerstand geerdet war, so mißt dieser Dauerausschlag die Stromstärke des Glimmstromes in der Zelle.

Die beschriebenen Erscheinungen konnten mit allen Einzelheiten, in allen Zellen, mit allen sonst brauchbaren Nadeln und allen Ra-Präparaten jederzeit wiederholt werden, stellten sich jedoch nur bei + geladener Spitze und bei atmosphärischer Luft in der Zelle ein. Mehrere Versuche, die Erscheinung auch in CO_2- und H_2-Atmosphären oder bei vermindertem Luftdruck hervorzurufen, führten zu keinem Ergebnis. Wenn auch der negative Ausfall für die Wasserstoffatmosphäre nicht gerade überraschend war, da der Wirkungsbereich für positive Spitzenladungen in Wasserstoff sehr klein ist (vgl. Tabelle III), so hatte ich doch erwartet, in dem ausgedehnten Bereich für CO_2-Gas von 600 Volt (vgl. Tabelle II) die Erscheinung wieder zu finden. Es war aber nicht der Fall.

Bei besonders guten Nadeln, deren wirksamer Bereich sich bei positiver Entladung über 200—300 Volt erstreckte, glaubte ich mit Hilfe des Telephons zu bemerken, daß die maximale Stoßzahl bei der höheren Spannung merklich größer sei, als bei den schwachen Spannungen. Um darüber quantitative Angaben zu gewinnen, genügte die Leidener-Flasche nicht. Man mußte eine konstante Gleichstromquelle benutzen. Herr Prof. Starke war so liebenswürdig, mir für diese Messungen die Benutzung der Hochspannungsakkumulatorenbatterie der Aachener Technischen Hochschule zu gestatten, mit welcher gegen 3600 Volt Gleichspannung genügend lange aufrecht erhalten werden konnte.

Die Versuche haben denn auch diese Beobachtung bestätigt, z. B. bei einer Nadel, deren wirksamer Bereich sich über 150 Volt erstreckte, betrug die maximale Stoßzahl:

bei Volt	3400	3455	3540	3560
max. Zahl	12	17	25	30

Es gibt also schon für sehr schwach radioaktive Körper eine Entfernung, in der die erregte Stoßzahl ein Maximum aufweist, wenn mit positiv geladenen Spitzen gearbeitet wird. Bei größerer Annäherung hat man sich vorzustellen, daß in jenen Zeiten, in welchen die Stöße dichter aufeinander folgen, als dieser Höchstzahl entspricht, keine Stöße gemeldet werden. Bei der regellosen Verteilung der Stöße bleiben dazwischen noch Zeiten, in denen die Einzelstöße weniger dicht folgen und die werden noch angezeigt. Diese Zeiten sind aber um so seltener, je größer die Gesamtzahl der Teilchen in der Zeiteinheit, also je mehr das *Ra*-Präparat genähert wird. Auch bei der Höchstzahl werden keineswegs alle Teilchen gezählt, das ist vielmehr nur bei so schwachen Präparaten der Fall, daß die Zahl der schneller als 0,05 Sek. nacheinander eintreffenden Teilchen verschwindend klein ist. Die Zahl der gemeldeten Teilchen ist also für positiv und negativ geladene Spitzen verschieden, bei kleiner Teilchenzahl ist der Unterschied sehr gering, nimmt aber schon bald merkliche Werte an und erreicht sehr hohe Werte, wenn schließlich das Telephon bei negativer Ladung ein rasselndes Geräusch gibt, während es bei positiver Ladung fast vollständig schweigt.

Daß die Zählungen der Alphateilchen von Heß und Lawson[1]), die mit positiven Ladungen arbeiteten, deswegen schon eine Korrektur nach oben erfahren müssen, folgt noch nicht ohne weiteres. Zuerst hatten sie in ihrer Kammer keine Spitze, sondern eine Kugel. Außerdem war ihre Gasfüllung nicht Luft von Atmosphärendruck, sondern ein Luft-Kohlensäure-Gemisch von 4 cm Druck. Ein Einfließen des beschriebenen Effektes müßte sich in den Resultaten selbst dadurch bemerklich machen, daß die errechnete Zerfallszahl bei geringerer Entfernung des *Ra* kleiner würde, was sich aus den Tabellen nicht ergibt.

Die Bedeutung der Erscheinung liegt wohl vielmehr darin, daß sie uns eine gewisse Mindestzeit für die Ausbildung des Büschellichtes andeutet, zunächst bei den Entladungen durch *Ra*-Strahlen, die aber bei der großen inneren Ähnlichkeit der Vorgänge vielleicht auch Bedeutung hat für die Entladungsvorgänge überhaupt.

III. Zur Erklärung der Vorgänge in der Spitzenkammer.

Es ist schon mehrfach der Versuch gemacht worden, zu einer Erklärung des Vorgangs der Auslösung von Entladungen durch die *Ra*-Strahlen zu kommen. Während der Beginn des Stoßes durch die eintretenden Teilchen gegeben ist, so ist zunächst schon nicht einzusehen, warum der Vorgang wieder abreißt, nachdem einmal eine größere Zahl von Ionen in dem Gasraum erzeugt ist und diese durch Ionenstoß infolge der hohen Feldstärke sich stark vervielfältigen.

Sicher ist es nicht die durch die Entladung verursachte Verminderung der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Wand der Kammer, wie schon Geiger[1]) schließt aus der Abhängigkeit des Elektrometerausschlags von der Kapazität. Aus meinen Versuchen geht das ebenfalls sicher hervor, wenn man den beobachteten wirksamen Bereich betrachtet. Es habe z. B. eine Spitze den Wirkungsbereich von 3500—3000 Volt, d.h. bei 3000 Volt gibt das Elektrometer noch einen gut merklichen Ausschlag. Wenn nun bei 3500 Volt eine Entladung vorgenommen wird, und dadurch das Elektrometer sogar auf 100 Volt geladen wird, so ist die verbleibende Differenz doch noch 3400 Volt, also sehr weit von der unteren Grenze des Wirkungsbereiches (3000 Volt) entfernt.

Dasselbe in anderer Weise. Wenn man den hohen Widerstand ganz entfernt, so bleibt das Elektrometer nach dem ersten Ausschlag stehen, die Potentialdifferenz Spitze — Wand bleibt die verminderte. Wenn aber nun ein neues Teilchen in die Kammer fliegt, so springt der Elektrometerfaden einfach weiter und das noch mehrere Male, bis er an die Schneide anspringt, sich dort entladet, zurückschnellt und von neuem anfängt in einigen Sprüngen durch das Gesichtsfeld zu hüpfen (nebenbei ein sehr wirkungsvoller Demonstrationsversuch, der mich veranlaßte, das oben erwähnte Elektroskop für diese Vorführung zu bauen).

Endlich beim Gebrauch des Telephons fließt die kleine Ladung durch die Spule der Telephone so schnell ab, daß man von einer Verminderung des Potentials gar nicht reden kann.

Weitere Anschauungen über die Ursache des Abbrechens der Entladung haben Kutzner und Geiger (l. c.) entwickelt. Beide legen die Ursache des Abreißens in die Elektroden der Spitzenkammer, Kutzner in die Wandflächen, Geiger in die Spitze selber. Angesichts der wenigen Unterlagen, die wir heute noch für eine derartige Theorie besitzen, darf man diese Erklärungen wohl beide auffassen als mutmaßliche Ansichten, die nicht den Anspruch machen, das Problem zu lösen, sondern eher weitere Fragestellungen veranlassen sollen. In demselben Sinn möchte ich auch meine Gedanken hier darlegen. Die geistreiche Kutzner-

1) Wiener Berichte **127** (IIa) 405, 1918.

1) Geiger, Zeitschr. f. Phys. **27**, 7, 1924.

sche Auffassung hat, wie der Autor schon selber hervorhebt, Schwierigkeiten in der Tatsache, daß eine Spitze auch wirksam ist, wenn die Wand des Gehäuses fehlt. Geiger macht für seine Erklärung den Umstand geltend, daß die Nadeln im allgemeinen erst durch Ausglühen wirksam werden. Er nimmt an, daß sich dabei auf der Nadel eine Oberflächenhaut bilde von so hohem Widerstande, daß zwischen Haut und Nadel eine Potentialdifferenz bestehen könne von so hohem Betrage, daß dadurch die eigentlich wirksame Potentialdifferenz zwischen Haut und Zellenwand unter den Mindestwert sinke. Was zunächst die Bildung des Häutchens durch das Ausglühen betrifft, so ist das Ausglühen erfahrungsgemäß der Spitze zuträglich, aber nicht notwendig; ich habe sehr selten ausgeglüht, sondern meistens nur trocken abgewischt, zuweilen mit Benzin abgewaschen. Ferner müßte sich ein solches submikroskopisch feines Häutchen bilden an all den verschiedenen Spitzen von so stark heterogenem Material, Platin, Stahl, Aluminium, Graphit. Der Widerstand dieses feinen Häutchens müßte ganz enorm sein. Es gehe z. B. der Wirkungsbereich einer Spitze von 2000—1200 Volt, d. h. bei 1200 Volt kann eine Entladung noch vor sich gehen, so müßte also, wenn die angelegte Spannung 2000 Volt beträgt, zwischen Haut und Nadel momentan eine Potentialdifferenz von 800 Volt bestehen, damit die Differenz Häutchen —Wand unter 1200 Volt sinkt. Da dieses Häutchen beständig ist, da es wochenlang besteht, nach meinen Versuchen überhaupt stets vorhanden ist, so dürfte man wohl erwarten, daß es sich auch sonst als hoher Widerstand bemerklich mache.

Meines Erachtens müßte die innige Verwandtschaft zwischen der Entladung durch *Ra*-Strahlen und der Spitzenentladung überhaupt bei diesen Erklärungsversuchen mehr herangezogen werden. Die Selbstentladung spielt sich zwar zuweilen als kontinuierliche Entladung ab, aber meistens ist sie der Entladung durch *Ra*-Strahlen ähnlich eine Aufeinanderfolge von Punktentladungen. Und die Beobachtung der Spitze im Dunkeln zeigt, daß sie ebenfalls in einer Büschelbildung besteht, gerade wie die Entladung durch Alphateilchen.

Auch der oben beschriebene Höchstwert der Entladungen zeigt den innigen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen. Wenn man nämlich eine Spitze so hoch aufgeladen hat, daß die Zahl der Selbstentladungen groß ist, etwa eine Entladung je Sekunde, und man bringt das *Ra*-Präparat so nahe, daß die Entladungen durch die Alphastrahlen verstummen, wie oben beschrieben, so setzen auch die Selbstentladungen so lange aus, als das Präparat sich in der Nähe befindet. Es wurden wiederholt Zählungen vorgenommen, die immer dasselbe Ergebnis hatten, wie beispielsweise in der folgenden Tabelle.

Dieselbe wurde so gewonnen, daß bei allmählich sinkendem Potential der Leidener-Flaschen abwechselnd eine halbe Minute beobachtet wurde, einmal die Zahl der Selbstentladungen, also bei vollständiger Entfernung des *Ra*-Präparats, und dann die Zahl der Entladungen bei sehr nahe herangebrachtem Präparat.

Tabelle V.

Zahl der Stöße in einer halben Minute.

Ohne *Ra* (Selbstentladungen)	16	19	13	19	14	13
Mit *Ra*-Präparat	6	5	1	6	2	

Nun besagen aber diese punktförmigen Entladungen, daß die (aus noch unbekannten Ursachen) eingeleitete Entladung meist nach einem kurzen Stoß wieder abbricht. Da die Selbstentladungen erst recht bei höheren Spannungen erfolgen, also auch mit Ionenvervielfältigung verbunden sein müssen, so dürfte man hier um so mehr erwarten, daß sie erst dann abreißen würden, wenn die Spannung der Flaschen so weit gesunken ist, daß die Ionenvervielfältigung nicht mehr stattfinden kann. Das ist aber nicht der Fall, sie brechen ab trotz der hohen Spannung, um alsbald bei tieferer Spannung von neuem anzuheben.

Daraus geht hervor, daß sogar bei noch höheren Spannungen, als denen, welche zur Zählung der Alphateilchen verwendet werden, in der Zelle genügend Umstände vorhanden sind, die eine eingeleitete Entladung alsbald wieder abreißen lassen und das ist der Fall, auch wenn die Spitzen in keiner Weise vorbehandelt sind. Er scheint deshalb, daß das Problem der Spitzenkammer der Lösung dadurch näher gebracht werden könnte, daß man die Spitzenentladung im allgemeinen noch näher untersuchte, namentlich wenn man erst wüßte, welcher Umstand bei der Selbstentladung den Vorgang wieder abreißen läßt.

Da es mir vorläufig unmöglich sein wird, diese Gedanken weiter zu verfolgen, glaubte ich sie trotz ihrer Unfertigkeit hier andeuten zu sollen.

Zusammenfassung.

1. Mit der Leidener-Flasche als Spannungsquelle, und einer Grammophonnadel als Spitze konnten die Geigerschen Zählversuche erfolgreich angestellt werden. Neben dem Elektrometer zeigte auch ein hochohmiges Telephon ohne Verstärkung die Teilchen an.

2. Es wurde die Abhängigkeit des wirksamen Spannungsbereichs nach Höhe und Ausdehnung untersucht von der Feinheit und dem Material der Spitzen, vom Vorzeichen der Ladung, vom Gas der Kammer, vom Gasdruck und Feuchtigkeitsgehalt.

3. Durch Betrachtung der Spitze im Dunkeln wurde festgestellt, daß die Entladung in einer Ausstrahlung durch Büschellicht besteht für beide Vorzeichen.

4. Es wurde für positiv geladene Spitzen in Luft eine Höchstzahl der Entladungen von etwa 20 in der Sekunde gefunden.

5. Einige Gedanken über die Wirkungsweise des Spitzenzählers.

Valkenburg, Phys. Inst. des Ign. Collegs, 12. April 1925.

(Eingegangen 15. April 1925.)

BESPRECHUNGEN.

I. Wilip, Experimentelle Studien über die Bestimmung von Isothermen und kritischen Konstanten. Gr. 8⁰. 74 S. 13 Textfiguren. 15 Tabellen. Dorpat, C. Mattiesen. 1924.

Dieses Buch stellt eine Originalmitteilung von Versuchen dar, die der Verfasser in den Jahren 1896 bis 1897 in St. Petersburg teilweise unter der Leitung von Fürst B. Galitzin ausgeführt hat. Durch die politischen Wirren konnte die Veröffentlichung erst jetzt stattfinden. In der Arbeit von Fürst B. Galitzin und I. Wilip „Untersuchungen über das Brechungsverhältnis des Äthyläthers in der Nähe des kritischen Punktes" (Bull. Ac. Imp. des Sciences de St. Pétersbourg 1899, T. XI, No. 3) ist schon auf diese Versuche hingewiesen worden. Die Arbeit ist ein Beitrag zum Problem des kritischen Zustandes. Die äußerst exakt durchgeführten Versuche sprechen für die Zweiphasentheorie von de Heen-Traube, deren Standpunkt auch der Verfasser vertritt. Es werden die Isothermen und kritischen Konstanten von Äthyläther und Äthyläther mit Luft- und Borneolbeimengung bestimmt. Die Versuchsflüssigkeit befindet sich durch Quecksilber in Verbindung mit einem Druckapparat, so daß also das Volumen regulierbar ist. Das Versuchsrohr ist von einem Glyzerinbad umgeben. Letzteres wird durch Naphthalindämpfe stundenlang auf konstanter Temperatur gehalten. Eine sehr wichtige Rolle spielen zwei elektromagnetische Rührer. Der eine befindet sich im Glyzerinbad, der andere in der Versuchsflüssigkeit selbst.

Von dem aus diesen schönen Versuchen sich ergebenden Resultat sei nur folgendes kurz angegeben. Die Isothermenbestimmung des reinen Äthers ergab, daß die Tension des gesättigten Dampfes keine reine Temperaturfunktion ist, sondern auch vom Volumen abhängt. Ferner sind die Isothermen in der Nähe der kritischen Temperatur, wo das gesättigte Dampfvolumen in das ungesättigte übergeht, weiterhin nur schwach geneigt. Diese Eigenschaften deutet der Verfasser im Sinne der Zweiphasentheorie. Ein Luftzusatz verschiebt die Isothermen nach der Richtung des gasförmigen Zustandes. Durch diesen Zusatz wird also dasselbe erreicht, was sonst eine höhere Temperatur selbst tut, wo sie von Molekülkomplexen einen Teil in Form von reinen Molekülen abspaltet. Die kritische Temperatur wird durch Luftzusatz erniedrigt. Eine Beimengung von Borneol bewirkt das Gegenteil, und zwar eine Verschiebung nach dem flüssigen Zustand. Beobachtungen über das Verhalten des Dampfes und der Flüssigkeit ergaben, daß die Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit bereits bei Vorhandensein einer scharfen Grenze variable Größen sind und dies bei sehr konstanter Temperatur. Die Abhängigkeit des Sättigungsdruckes vom Volumen kann nicht auf Verunreinigung zurückgeführt werden. Letztere bewirkt, daß die Neigung der Isothermen nach der kritischen Temperatur hin im Flüssigkeits-Dampfgebiet stärker wird oder höchstens gleich bleibt; während die Neigung der Isothermen des reinen Äthers nach der kritischen Temperatur hin bis auf Null abnimmt. Die Einstellung der gewünschten Temperatur muß langsam geschehen, damit alle Molekülkomplexe sich gebildet, bzw. zerfallen sind. Kühlt man von überkritischer Temperatur aus ab, so bildet sich beim Rühren im ganzen Rohr gleichmäßiger Nebel; rührt man nicht, so bildet sich nur Nebel in der Gegend, wo der Meniskus entsteht. Die kritische Temperatur wird durch ganz langsame Temperaturerniedrigung zu 193,61⁰ für reinen Äthyläther bestimmt. Rötlicher Nebel wird bereits bei 193,76⁰ festgestellt und damit das Vorhandensein von fein verteilter flüssiger Phase oberhalb der kritischen Temperatur nachgewiesen, und die teilweise horizontale Lage der Isothermen oberhalb der kritischen Temperatur erklärt. Der beobachtete kritische Druck ist identisch mit dem aus den Dampfdrucken unterhalb der kritischen Temperatur extrapolierten Wert $p_k = 36{,}275$ Atm. Das Gesetz der geraden Mittellinie gilt für reinen Äther bis auf die Entfernung von einigen Zehntel Grad von der kritischen Temperatur. Dieses Gesetz wurde zur Bestimmung des kritischen Volumens $v_k = 3{,}752$ cm^3 benutzt. Jene Größe ergibt sich bei Anwendung des Rührers beträchtlich kleiner, als nach den alten Bestimmungen. Die Konstante der van der Waals'schen Dampfdruckformel ergibt sich proportional der Temperatur. Aus den beobachteten kritischen Daten sind die Konstanten der van der Waals'schen Zustandsgleichung berechnet worden und die so berechneten Isothermen mit den beobachteten verglichen. Es ergaben sich beträchtliche Abweichungen. Im allgemeinen verläuft die berechnete Isotherme viel steiler als die beobachtete, was ebenfalls zugunsten der Zweiphasentheorie spricht. Ferner liegen die berechneten Isothermen dichter nebeneinander, während die beobachteten erst diese theoretische Dichte im reinen Gaszustand erreichen. Zum Schluß definiert der Verfasser noch als „wahre kritische Isotherme" diejenige, bei der alle Molekülkomplexe zerfallen sind und die als Grenze für den reinen Gaszustand dienen kann. Bestimmte Kriterien für eine solche Isotherme ausfindig zu machen, wird als wichtige Aufgabe der Zukunft erklärt. Hierzu ist zu sagen, daß es vielleicht noch vorteilhafter wäre, nach der Grenze zwischen vollkommen homogener Materie und derjenigen, wo Gasonen und Fluidonen

gemengt sind, zu fragen. Diese Grenze wird wohl nicht eine Isotherme sein. Experimentell wäre höchstens gegen die Versuche einzuwenden, daß die Versuchsflüssigkeit bei der entsprechenden Temperatur in direkter Berührung mit dem Quecksilber stand und so eventuell der in die Versuchsflüssigkeit diffundierende Quecksilberdampf zwar nicht die Zahlenergebnisse der Isothermen beeinflußt (dieser Partialdruck wurde bei der Druckbestimmung berücksichtigt), aber die Dichteunterschiede oberhalb der kritischen Temperatur eventuell besser aufrecht erhält. Da ja nach P. Hein (Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 385, 1914) unreine Stoffe die Dichteunterschiede langsamer ausgleichen.

Die ganze Arbeit ist den „Untersuchungen über den kritischen Zustand" von P. Hein in vorteilhafter ergänzender Weise zur Seite zu stellen.

Fritz Bernhardt.

C. F. Gauß' Werke XI 2, Abt. 1: A. Galle, Über die geodätischen Arbeiten von Gauß. 4°. 165 S. Berlin, J. Springer. 1924. M. 17.—.

Das Heft hat für den Physiker historisches Interesse, insofern nicht nur von der Entwicklung der geodätischen Meßmethoden in Gauß' Händen, insbesondere von der Erfindung des Heliotrops die Rede ist, sondern auch von der Entwicklung der Methode der kleinsten Quadrate und von der Vorbereitung der klassischen Abhandlung Disquisitiones circa superficies, auf die ja in letzter Linie die modernen Bestrebungen, die Physik in eine Art Geometrie zu verwandeln, zurückgehen. Jedenfalls wird ein wichtiger Abschnitt aus der persönlichen Entwicklung des großen Forschers vorgeführt, der auch in den Nachbargebieten der Mathematik maßgebenden Einfluß ausgeübt hat.

Kneser.

H. Lorenz, Lehrbuch der Technischen Physik. I. Band: Technische Mechanik starrer Gebilde. 1. Teil: Mechanik ebener Gebilde. Zweite Auflage. 8°. VIII u. 390 S. Mit 295 Textabb. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 18.—.

Die vorliegende Neubearbeitung der „Technischen Mechanik starrer Körper" des bekannten Danziger Professors für Technische Mechanik unterscheidet sich von der ersten Auflage in einigen bemerkenswerten Punkten. Besonders fällt sofort die Einführung neuer kurzer Bezeichnungen für alte geläufige Begriffe auf, an die man sich zunächst gewöhnen muß. Die neuen Bezeichnungen sind zum Teil sehr treffend; trotzdem bezweifle ich, ob sie sich allgemein einbürgern werden.

Der reiche Inhalt des Buches gliedert sich in vier Abschnitte, von denen der erste der Kinematik starrer Gebilde gewidmet ist. Hier scheint mir besonders wertvoll, das Eingehen auf die Theorie der Verzahnung sowie die Theorie der Planimeter, da beides sowohl für den Techniker als für den Physiker wichtig ist, jedoch in den meisten Lehrbüchern der Technischen Mechanik nicht gebracht wird.

Im zweiten Abschnitt, der sich mit der Dynamik des Massenpunktes beschäftigt, ist gegenüber den üblichen Darstellungen besonderes Gewicht auf die Widerstandskräfte gelegt. Die Schwingungen des materiellen Punktes finden die ihnen gebührende ausführliche Behandlung, nachdem der kinematische Teil der Schwingungsvorgänge schon im vorhergehenden Abschnitt seine Erledigung gefunden hat.

Im dritten Abschnitt, der Statik starrer Gebilde, findet abgesehen von dem üblichen Inhalt einerseits das Reibungsgleichgewicht eine eingehende Behandlung, andererseits wird das Gleichgewicht lockerer Massen (Erddruck) ausführlicher als sonst behandelt.

Der vierte und letzte Abschnitt, die Dynamik starrer Gebilde, enthält ebenso wie die vorhergehenden eine große Zahl lehrreicher Beispiele, an denen der Lernende die allgemeinen Lehren anwenden lernt.

Wie die übrigen Werke des sehr angesehenen Gelehrten, zeichnet sich auch das vorliegende durch eine, ich möchte fast sagen, überwältigende Fülle des Gebotenen aus. Der fortgeschrittene Student, sei er Techniker oder Physiker, der die Grundlagen der Mechanik schon beherrscht, wird daher den größten Gewinn aus dem Buch holen, und es kann ihm nur angelegentlich empfohlen werden. L. Föppl.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Leipzig Dr. Martin Kröger für Physikalische Chemie, an der Universität Erlangen Dr. F. Rosenhauer für Chemie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Alfred Brukl für anorganische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Kiel Dr. Helmut Hasse zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Halle, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Richard Glocker zum ord. Professor für Röntgentechnik an derselben Hochschule, der Dozent für physikalische und Elektrochemie an der Universität Oslo Dr. Erling Schreiner zum Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Trondhjem.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule Breslau Geh. Rat Dr. Wilhelm Semmler.

Gestorben: Professor Dr. Hugo Krüß, Inhaber einer optisch-mechanischen Werkstätte in Hamburg, der frühere Vizedirektor der Universitäts-Sternwarte in Wien Hofrat Dr. Johann Palisa, der Leiter des Physikalischen und Chemischen Instituts der Sorbonne und Präsident der Académie des Sciences am Institut de France in Paris Professor der Chemie Dr. Albin Haller.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 11. 1. Juni 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 13 am 10. Juni 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Spektralphotometrische Studien an der Glimmentladung.

Von R. Seeliger und W. Lindow.

Frühere Untersuchungen[1]) über die Intensitätsverteilung einzelner Linien und Banden hatten den einen von uns zu einigen Gesetzmäßigkeiten geführt, die für eine Theorie der Entladungsvorgänge von Bedeutung sein können und auch atomtheoretisch von Interesse sind. Als die wichtigsten Ergebnisse seien genannt die Glimmsaumregel, welche die Entfernung der den einzelnen Frequenzen zukommenden Glimmsäume von der Kathode in Verbindung bringt mit den Anregungseigenschaften dieser Frequenzen, eine analoge Gesetzmäßigkeit für die Intensitätsanstiege aus dem Faradayschen Dunkelraum in die positive Säule und endlich gewisse Regeln für die Tiefe der Intensitätswellen in der geschichteten positiven Säule. Hierbei handelte es sich stets nur um qualitative, aus den Schwärzungskurven abgeleitete Beziehungen, die deshalb auch nur „Reihenfolgen" und keine absoluten Angaben enthalten konnten. Eine Erweiterung dieser Beobachtungen auf die wirklichen Intensitäten ist nun für die kathodischen Entladungsteile im folgenden vorgenommen. Außerdem haben wir uns hier mit einer genaueren Untersuchung des Intensitätsabfalles im negativen Glimmlicht beschäftigt, der theoretisch von Interesse ist und für den bisher nur einige Angaben von Holm[2]) vorlagen, die sich nicht auf die einzelnen Frequenzen, sondern auf die totale Lichtemission beziehen; zugleich sollte die Brauchbarkeit einer neuen Methode der direkten Spektralphotometrie erprobt werden.

1) Ann. d. Phys. **67**, 352, 1922 (mit Literaturnachweis); Physik. Zeitschr. **25**, 337, 1924.
2) R. Holm, Physik. Zeitschr. **16**, 72, 1915.

1. Versuchsanordnung für die spektroskopischen Aufnahmen.

Zur Untersuchung des Intensitätsverlaufs im Kathodendunkelraum und im Beginn des neg. Glimmlichts wurde in der üblichen Weise der zu untersuchende Teil der Entladung auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, so daß auf einer Aufnahme alle Frequenzen in allen Querschnitten der Entladung, also unter genau denselben Bedingungen, erhalten wurden. Der Übergang von den Schwärzungen zu den Intensitäten ergab sich folgendermaßen. In den Spektrographen konnten im parallelen Strahlengang hinter dem Prisma kreisförmige Blenden von verschiedener Öffnung eingesetzt werden. Sind die Blenden vom Strahlengang vollkommen ausgefüllt, so läßt sich damit eine quantitativ bekannte stufenweise Änderung der Intensität vornehmen. Wenn man nun auf dieselbe Platte und bei stets denselben Expositionszeiten sowie ohne sonstige Änderungen an der gesamten optischen Anordnung die eigentliche für die Photometrierung bestimmte Aufnahme A und die Reihe der Aufnahmen $B_1, B_2 \ldots$ mit den verschiedenen Blenden exponiert, erhält man aus diesen rein empirisch den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität und kann dann aus der Schwärzungsverteilung auf der Aufnahme A die Intensitätsverteilung konstruieren. Bedingung

ist dabei abgesehen von selbstverständlichen Vorsichtsmaßregeln nur, daß während der ganzen zur Herstellung der Aufnahmen $A B_1 B_2 \ldots$ erforderlichen Zeit die Entladung unverändert bleibt. Um dies sicher zu stellen, wurde zuerst die Aufnahme A gemacht, dann die Aufnahmen B_1, $B_2 \ldots$ und zum Schluß nochmals eine, der Aufnahme A gleiche A'; zur weiteren Bearbeitung zugelassen wurden nur die Platten, auf denen die Schwärzungen von A und A' übereinstimmten.

Im einzelnen ist über die Versuchsanordnung noch folgendes zu sagen. Das Entladungsrohr hatte die in Fig. 1 gezeichnete Form mit einer Aluminiumkathode und einer Kupferanode; um den Zerstäubungsbelag vor der Kathode bequem und jederzeit entfernen zu können, war die Kathode durch einen Schliff eingeführt. Parallel zum Entladungsrohr lag ein großes Ballastvolumen, um die Entladung während der gesamten Expositionszeit einer zusammengehörenden Serie von Aufnahmen konstant halten zu können. Die Kathode wurde dauernd gekühlt und war zu diesem Zweck nach dem Ergebnis an Vorversuchen ausgebildet als ein massiver Aluminium-Zylinder (Fig. 1a) mit zwei Bohrungen, durch die ständig ein kräftiger Strom von Leitungswasser floß; ihre Oberfläche mit Ausnahme der Stirnfläche war durch Glimmer isoliert. Den Strom (10—20 Mill.-Amp., Entladungsspannung 700—1000 Volt) lieferte eine Hochspannungsdynamo oder eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie in Serie mit der Entladungsröhre, dem Milliampèremeter und einem veränderlichen, wassergekühlten Mannit-Borsäurewiderstand. Die Aufnahmen wurden nach früheren Erfahrungen direkt durch die Glaswand des schlierenfrei ausgesuchten Entladungsrohres gemacht. Die Blenden hatten Öffnungen, die im Verhältnis 100 : 55 : 31 : 14 : 3 standen. Bei der Entwicklung der Platten (Hauff Extra Rapid) erwies es sich als nützlich, dem Entwickler Phenosafranin zuzusetzen, wodurch vollkommen schleierfreie glasklare Platten erhalten werden konnten. Besondere Aufmerksamkeit erforderte die Korrektion der Aufnahmen hinsichtlich der Konvergenz des prismatischen Spektrums und die Tiefenschärfe der Abbildung. Wenn auch bezüglich der letzteren das geometrisch-optische Optimum noch nicht erreicht war, da eine zu starke Verkleinerung des Bildes für die Photometrierung sich nicht als günstig erwies, war die Abbildung auf die Ebene des Spektrographenspalts immerhin so scharf, daß merkliche Verwischungen des tatsächlichen Intensitätsverlaufes nicht zu befürchten sind. Untersucht wurden Sauerstoff und Wasserstoff. Der Sauerstoff wurde hergestellt teils durch Erhitzung von Kaliumpermangat im Vakuum, teils durch Elektrolyse von destilliertem, mit Kalilauge versetztem Wasser, der Wasserstoff nur durch Elektrolyse. Der elektrolytische Apparat war (nach einem Vorschlag von Herrn v. Auwers) so eingerichtet, daß die Diffusion der Gase zwischen den Elektroden durch eine an geeigneter Stelle eingeschobene Schicht aus Glasperlen unterbunden war. Jedenfalls waren nach sorgfältiger Trocknung der Gase über Phosphorpentoxyd spektroskopische Verunreinigungen im Sauerstoff überhaupt nicht, im Wasserstoff nur in Form des absichtlich nicht durch Kühlung entfernten Quecksilberdampfes aus der Pumpe und aus dem Mc Leod zu bemerken.

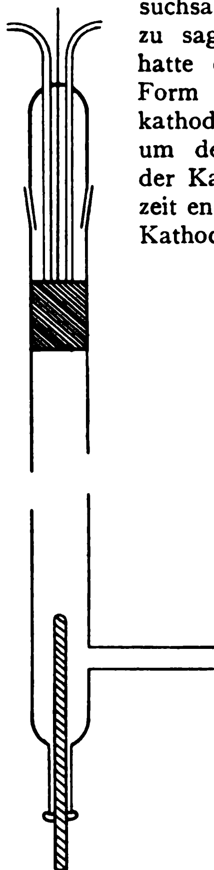


Fig. 1.

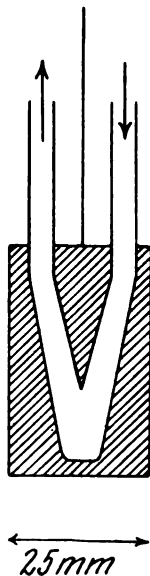


Fig. 1a.

2. Versuche in Sauerstoff.

Sauerstoff besitzt in dem mit Glasoptik zugänglichen Gebiet drei Spektren[1]), nämlich das aus einem Dublett- und einem Triplettsystem zusammengesetzte Serienspektrum, das Spektrum der Funkenlinien und ein dem Ozon zugeschriebenes Bandenspektrum. Von den Serienlinien war für die Untersuchung brauchbar leider nur eine einzige Linie, nämlich die Dublettlinie 4268; von den Triplettlinien waren unterhalb 4800 nur einige der stärksten auf den Platten eben angedeutet und auch dann

1) H. Wilsar, Diss. Würzburg 1912; J. Stark, Ann. d. Phys. **43**, 319, 1914.

nur, wenn zugleich die übrigen Teile des vollständigen Spektrums so stark überexponiert wurden, daß eine photometrische Vergleichung nicht in Frage kam. Das Funkenspektrum hingegen war recht vollständig und bequem zu erhalten; untersucht wurden die Linien 4677, 4662, 4650, 4642, 4590, 4591, 4417, 4415, 4349, 4190, 4185, 4075, 4072, 4069. Von den Bandenkanten — auch das Bandenspektrum erschien voll ausgebildet — wurden zur genaueren Untersuchung ausgewählt 4331/35, 4520 und 4827/30.

Der Dunkelraum hat im Sauerstoff rötlichviolette, das Glimmlicht weißlich-gelbe und die positive Säule gelb-grüne Farbe. Der Glimmsaum ist bekanntlich außerordentlich scharf. Wie bereits die subjektive Betrachtung der Photogramme zeigt, sind im negativen Glimmlicht mit ungefähr derselben Intensität die Funkenlinien, das Bandenspektrum und vom Serienspektrum die Dublettlinie 4368 vorhanden. (Ob die ersten Glieder der Triplettserien ebenfalls mit vergleichbarer Intensität emittiert werden, könnten nur Aufnahmen mit sensibilisierten Platten entscheiden; im Hinblick auf die dort unzureichende Dispersion des benutzten Spektrographen haben wir jedoch auf derartige Aufnahmen verzichtet.) Der subjektive Eindruck des Dunkelraumes wird vermutlich hervorgerufen vor allem durch den Intensitätsabfall des Bandenspektrums, das sich über fast das ganze sichtbare Gebiet erstreckt und im Dunkelraume bei Expositionsbedingungen, unter denen die Funkenlinien und 4368 noch deutlich hervortreten, mit scharfer Grenze im Glimmsaum bis zur Unsichtbarkeit geschwächt ist.

Die aus der absoluten photometrischen Bearbeitung sich ergebenden Resultate können am besten aus der graphischen Darstellung der Intensitäten entnommen werden. Zur Veranschaulichung des charakteristischen Verhaltens der drei genannten Spektren ist in Fig. 2 für die Funkenlinie 4650, die Serienlinie 4368 und die Bandenkante 4520 der Intensitätsverlauf im Dunkelraum und im Glimmlicht gezeichnet. Die Intensität des Maximums ist dabei stets gleich 100 gesetzt, die Kurven sind in der richtigen Lage relativ zur Kathodenoberfläche, die beim Abszissenwert 0 liegt, eingetragen; die Entladungsbedingungen waren Druck = 0,55 mm *Hg*, Stromdichte $3{,}55 \cdot 10^{-3}$ Amp/cm², Entladespannung 710 Volt. Die Lage des subjektiven Glimmsaumes ist durch die Marke *Gs* gekennzeichnet. Ergänzend sei jedoch bemerkt, daß sich nicht alle Funkenlinien genau ebenso wie die als Beispiel gezeichnete 4650 verhalten, sondern sowohl hinsichtlich der Lage des Intensitätsmaximums, wie hinsichtlich der Form der Intensitätskurven Unterschiede zeigen. Eine

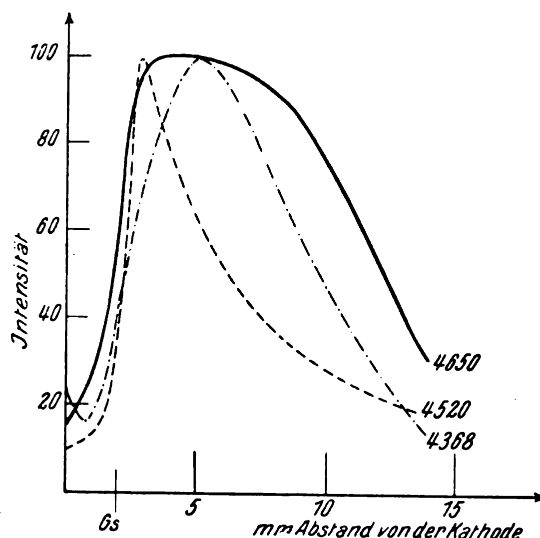


Fig. 2.

Aufnahme bei tieferem Druck, in der alle Lineardimensionen in der Entladung größer waren und die Unterschiede besser hervortreten ließen, ergab so z. B. flache Maxima für 4590 und 4676, verhältnismäßig steile Maxima für 4417/16 und 4190; eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Lage des Maximums und der Kurvenform ergab sich hierbei nicht. Wichtiger ist ein Vergleich der Intensitätsverteilungen für verschiedene Drucke. Das Ergebnis für die Versuchsbedingungen $p = 0{,}2$ mm, $i = 17{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp., $V = 850$ Volt und $p = 0{,}55$ mm *Hg*, $i = 17{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp., $V = 710$ Volt ist für die Funkenlinie 4072 — die übrigen Linien verhalten sich prinzipiell ebenso — in der Fig. 3 gegeben (über die Bedeutung der punktierten Kurven vgl. die Diskussion).

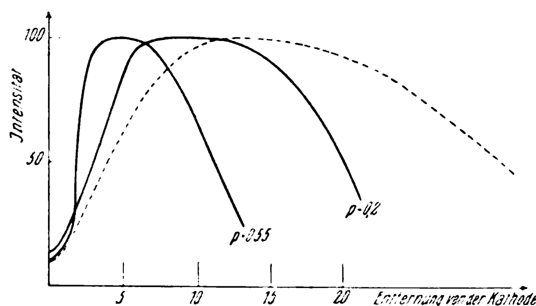


Fig. 3.

Von Interesse ist endlich noch, die Intensitätsanstiege im Glimmsaum, d. h. an der Grenze von Kathodendunkelraum und negativem Glimmlicht, und im Scheitel der positiven Säule, d. h. an der Grenze von Faradayschem Dunkelraum und positiver Säule, miteinander zu vergleichen.

Nach dem eingangs Gesagten konnte dieser Vergleich nur durchgeführt werden, wenigstens unter unseren Versuchsbedingungen, an den Banden; ferner ist es naturgemäß das Gegebene, bei demselben Druck und derselben Stromdichte die beiden Anstiege zu untersuchen. Die Fig. 4

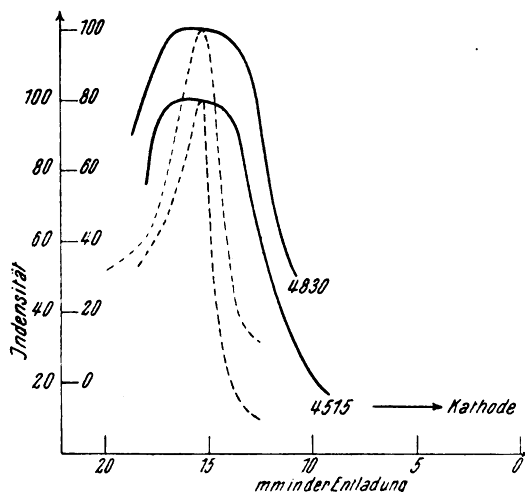


Fig. 4.

gibt für die beiden Bandenkanten 4520 und 4830 die optische Struktur des Scheitels der positiven Säule unter denselben Bedingungen wie für die Fig. 2, die Anstiege im Glimmsaum sind punktiert nochmals eingezeichnet in demselben Abszissenmaßstab; zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Kurvenpaare vertikal gegeneinander versetzt.

3. Versuche in Wasserstoff.

Die Versuche in Wasserstoff können kürzer besprochen werden, da hier bereits in früheren Arbeiten qualitative Beobachtungen vorliegen. Wie bereits bemerkt, wurde in dem Entladungsrohr der Quecksilberdampf aus der Pumpe und den Manometern absichtlich nicht fern gehalten, um einen Vergleich der Quecksilber- und der Wasserstofflinien durchführen zu können. Zur photometrischen Untersuchung wurden ausgewählt H_β, H_γ und H_δ von der Balmerserie, 4634, 4503, 4461, 4420, 4225 und 4177 vom Viellinienspektrum und die Quecksilberlinien 4047 sowie 4078. Die Ergebnisse sind für einen Druck 1 mm*Hg* (Stromdichte $2{,}75 \cdot 10^3$ Amp./cm^2 Entladungsspannung 800 Volt) in Fig. 5 dargestellt; wobei die einzelnen Kurven, deren Maximum stets gleich 100 gesetzt ist, wieder vertikal gegeneinander versetzt sind. Von den Viellinien sind nur drei ausgewählt, ebenso von den Balmerlinien nur H_γ als Vertreter der beobachteten typischen Kurvenformen. Analoge

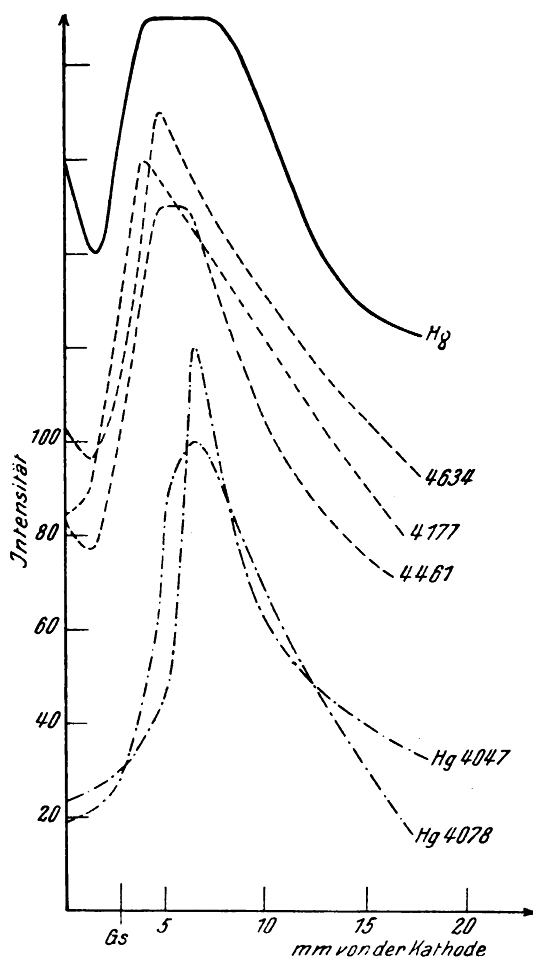


Fig. 5.

Aufnahmen bei anderen Drucken ergeben keine erwähnenswerten neuen Ergebnisse und seien deshalb nicht besonders beschrieben.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Bereits bei der qualitativen Betrachtung der Fig. 2 und 5 ergeben sich nun deutlicher als aus den in vorhergehenden Arbeiten erhaltenen Schwärzungskurven einige bemerkenswerte Feststellungen. Zunächst tritt die feinere Struktur des im Beginn des negativen Glimmlichts liegenden Helligkeitsmaximums nun deutlich hervor. Wie man erkennt, sind die Maxima der einzelnen Frequenzen teils infolge ihrer verschiedenen Lage zur Kathode, teils infolge ihrer Form über einen so weiten Bereich verteilt, daß von einem eigentlichen, wohldefinierten „Glimmsaum", wie er physiologisch in Erscheinung tritt, nicht mehr die Rede sein kann. Dies ist wichtig, weil damit alle Betrachtungen über die Dicke des Kathodendunkelraumes und

die bisher daran geknüpften theoretischen Spekulationen ihre prinzipielle Bedeutung verlieren. Der „Glimmsaum" wird offenbar dort wahrgenommen, wo die physiologisch wirksamsten Spektralbezirke den steilsten Helligkeitsanstieg haben. Aus der Lage der Maxima oder den Stellen steilsten Anstiegs anderer Spektralgebiete würde man für die Dunkelraumdicke andere Werte anzusetzen haben, und zwar Werte, die nach unseren Intensitätskurven bis zu mehr als hundert Proz. verschieden sein könnten.

Es liegt nahe, diese Unbestimmtheit des physiologischen Glimmsaumes auch direkt nachzuweisen dadurch, daß man den Glimmsaum durch geeignete Lichtfilter beobachtet. Welche Filter geeignet sind, hängt von dem Füllgas der Entladungsröhre und wie bei allen physiologischen Erscheinungen wohl auch von den subjektiven Eigenschaften des Beobachters ab. In einer Wasserstoffentladung, der reichlich Quecksilberdampf beigemischt war (bei der die Verhältnisse jedoch so gewählt waren, daß kein doppeltes Glimmlicht, sondern nur der reguläre Dunkelraum und ein einfacher Glimmsaum mit unbewaffnetem Auge zu sehen waren), bestimmten wir die Dunkelraumlänge durch einen Rotfilter und durch einen Blaufilter und fanden nun in der Tat in letzterem Fall eine etwa 20—30 Proz. größere Dunkelraumlänge als im ersteren. Als Filter erwiesen sich nach vielfachen Versuchen mit den verschiedensten Gläsern, Flüssigkeits- und Gelatinefiltern am geeignetsten ein Rubinglas und ein Filter aus wässeriger Lösung des Filterblau II von Meister Lucius und Brünning.

Die Form der Intensitätskurven ist, wie dies auch bereits aus den früheren qualitativen Ergebnissen gefolgert werden konnte, für die einzelnen Frequenzen eine sehr verschiedene. Als eine wie es scheint allgemeingültige Regel kann man aus den Figuren entnehmen, daß zu hohen Anregungsspannungen flache, zu kleinen Anregungsspannungen spitze Maxima der Intensitätskurven gehören. Die Balmerlinien und die Sauerstoffunkenlinien einerseits, die Viellinien, Quecksilberlinien und Sauerstoffserienlinien andererseits zeigen dies deutlich; zugleich ergibt sich der bereits bekannte und in der Glimmsaumregel formulierte Zusammenhang mit der Entfernung des Maximums von der Kathode. Eine merkwürdige Ausnahme machen nur die Sauerstoffbanden, deren ausgeprägte Intensitätsspitze auf kleine Anregungsspannung schließen läßt, während die Lage des Intensitätsmaximums gerade zu dem umgekehrten Schluß nötigt. Wir sehen darin einen Hinweis dafür, daß bei den Sauerstoffbanden noch andere Faktoren eine Rolle spielen, so z. B. die von Holm vermutete Beeinflussung der Intensität durch das Dunkelraumfeld. Von Interesse ist ferner, daß wir unter den Viellinien verschiedene Typen feststellen konnten je nach Lage und Form des Intensitätsmaximums. Zu einer Einteilung der Viellinien in diese Typen reichen die vorliegenden Beobachtungen jedoch noch nicht aus, insbesondere konnten wir gesetzmäßige Zusammenhänge mit der Form der Anregungsfunktionen[1]) noch nicht mit Sicherheit feststellen. Wir glauben aber, daß hier eine Methode der Klassifizierung der Viellinien gegeben ist, die von der Methode einer direkten Aufnahme der Anregungsfunktionen mancherlei Vorteile bietet, die vor allem darin liegen, daß man eine intensive Lichtquelle und damit leistungsfähigere Spektrographen benutzen und daß man alle Linien an einer einzigen Aufnahme untersuchen kann. Unter den qualitativen Befunden ist endlich noch bemerkenswert, daß nur einige Frequenzen dicht an der Kathode, d. h. also in dem als „erste Kathodenschicht" bezeichneten Teil der Entladung, einen Anstieg der Intensitäten zeigen. Es sind dies, wie besondere Aufnahmen hinter einer mit Durchbohrungen versehenen Kathode unter sorgfältiger Abschirmung fremden Lichtes und unter denselben Entladungsbedingungen ergeben haben, gerade die Frequenzen, die von den Kanalstrahlen in überwiegender Intensität emittiert werden. Diese Feststellung ist wichtig, weil sie uns zu zeigen scheint, daß die erste Kathodenschicht von den auf die Kathode zufliegenden Kanalstrahlen und nicht wie man auch vermuten könnte, von den langsamen, die Kathode verlassenden Elektronen, herrührt. Inwieweit bei den Linien, die zwar keinen erneuten Anstieg der Intensität zeigen, bei denen aber doch stets eine deutliche Abflachung des Intensitätsabfalls zu bemerken ist, sich vor der Kathode über die durch Elektronenstoß angeregte Emission eine schwache Kanalstrahlenemission lagert, ist vorerst nicht zu entscheiden.

Quantitativ ist vor allem natürlich von Interesse, daß wir nun zum erstenmal Aussagen über die absoluten Intensitätsgradienten an der Dunkelraumgrenze machen können. Da die Kathode gekühlt war (auch die Wand des Entladungsrohres vor der Kathode wurde nicht merklich durch die Entladung erwärmt), kann man mit jedenfalls recht guter Näherung die freien Elektronenweglängen aus dem manometrisch gemessenen Druck und dann aus den Intensitätskurven die Intensitätsgradienten bestimmen. Die Tabelle enthält aus allen unseren

1) E. Gehrcke u. Lau, Berl. Ber. 1923, S. 242 s. a. A. L. Hughes. Washington Univ. Stud. 11, 117 1924; R. Seeliger u. G. Mierdel, Zeitschr. f. Physik 1 355, 1920.

	(H_2) Balmer	(H_2)-Viellinien	Quecksilber	(O_2)-Serien	(O_2)-Funken	O_2Banden
$Gs - K$		6λ			4λ	
$J_m - K$	9λ	$8-10\lambda$	14λ	10λ	$7-9\lambda$	6λ
J_d/λ	$30-50/5\lambda$	$20-25/4,5\lambda$	—	$16/8\lambda$	—	—
J_K	70—90	25—33	—	25	—	—
$J_{K'}$	—	25	5—20	—	12—20	9
$dJ/d\lambda$	12—20	20	30	40	40	80

Beobachtungen abgeleitet die folgenden Angaben: 1. Entfernung des physiologischen Glimmsaums von der Kathode in Elektronenweglängen λ. 2. Entfernung der Intensitätsmaxima J_m des Glimmsaums von der Kathode in λ. 3. Dunkelraumminimum J_d in Prozenten von J_m und Abstand $J_d - J_m$ in λ. 4. Kathodenmaximum J_K in Prozenten von J_m. 3. und 4. beziehen sich auf die Frequenzen, deren Intensität an der Kathode wieder ansteigt. Für diejenigen, die keinen solchen Wiederanstieg zeigen, gibt 5. Intensitätsminimum $J_{K'}$ an der Kathode in Prozenten von J_m. 6. Die Intensitätsänderung an der Stelle des steilsten Anstiegs in Prozenten von J_m und gerechnet für die Strecke von 1λ.

Die Zahlen der letzten Reihe können nicht mehr als die Größenordnung der Steilheit angeben. Sie beziehen sich, wie alle Zahlen der Tabelle, auf einen Druck von 1 mm in H_2 und von 0,55 mm in O_2. Für verschiedene Drucke bei derselben Stromdichte (H_2: 1 und 3 mm; O_2: 0,55 und 0,2 mm) ergab sich eine räumliche Kompression des ganzen Kurvensystems mit steigendem Druck und umgekehrt, die sich auf den Dunkelraum und das Glimmlicht erstreckte. Die linearen Dimensionen ändern sich jedoch nicht umgekehrt proportional dem Druck (wie dies für die physiologische Dunkelraumlänge schon lange bekannt ist), sondern in geringerem Grad als einer Proportionalität entsprechen würde. In Fig. 3 ist dafür ein besonders deutliches Beispiel an der Sauerstoffunkenlinie 4072 gegeben und zur Veranschaulichung punktiert die Proportionalitätskurve eingezeichnet; weniger ausgeprägt sind die Abweichungen bei den Wasserstofflinien. Infolge der Kühlung der Kathode traten merkbare Erwärmungen der Wand des Entladungsrohres nicht auf, so daß man mit jedenfalls recht guter Annäherung annehmen kann, daß die Elektronenweglängen in der Entladung sich bei Druckänderung hier umgekehrt proportional dem Druck ändern. Die Abszissen sind dann proportional den Weglängezahlen, so daß man also von einer „Verlängerung des Glimmlichts" (gemessen in freien Elektronenweglängen) mit zunehmendem Druck sprechen kann. Dieser Druckeffekt wird überlagert von dem Einfluß, der von der Änderung des Kathodenfalles herrührt. Da aber der Kathodenfall bei konstanter Stromdichte mit zunehmendem Druck abnimmt, so kann man aus unseren Ergebnissen a fortiori auf die Existenz des genannten Druckeffektes schließen.

5. Intensitätsabfall im negativen Glimmlicht.

Der Intensitätsabfall im Glimmlicht mit wachsender Entfernung von der Kathode ist, wie bereits eingangs erwähnt wurde, bisher in spektraler Zerlegung überhaupt noch nicht genauer untersucht worden. Wir haben deshalb in einer besonderen Untersuchungsreihe uns hierüber Anschluß zu verschaffen versucht und zwar durch direkte subjektive Photometrie. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Querschnitte des Glimmlichts nacheinander abgebildet auf den Spalt eines Spektralapparates von verhältnismäßig großer Dispersion; der Apparat war aus den von Herrn Prof. Weidert (Optische Anstalt C. P. Goerz) uns in freundlichster Weise gestifteten Teilen auf einer Marmorplatte stabil aufgebaut. In der Bildebene war aus zwei Stahlschneiden eine Blende aufgestellt, die nur die zu untersuchende Linie zur Beobachtung freiließ. Diese so monochromatisch erleuchtete und von der zu untersuchenden Linie eben ausgefüllte Blende diente dann als Lichtquelle für die eigentliche photometrische Untersuchung, die mit Hilfe des für geringe Intensitäten von Gehlhoff und Schering konstruierten Photometers vorgenommen wurde (das in einem Nebenraum in völliger Dunkelheit aufgestellt war). Schwierigkeiten machte zunächst die Herstellung einer geeigneten Vergleichslichtquelle. Nach mannigfachen vergeblichen Versuchen mit Flüssigkeits- und Gelatinefiltern ergab sich die folgende befriedigende Lösung. Die dem Photometer beigegebene Vergleichsbeleuchtung wurde abgenommen und die Eintrittsblende der Beleuchtungsoptik nun in die Bildebene eines kleinen geradsichtigen Spektroskops gesetzt, das von dem kontinuierlichen Spektrum einer Wolframpunktlampe ein hinreichend helles Bild lieferte. Die Konstanz der Punktlampe wurde (nach genügend langer Einbrennzeit) kontrolliert durch ein Präzisionsampèremeter. Das Beleuchtungsspektroskop war mikrometrisch verschiebbar aufgestellt und wurde bis zur Farbengleichheit der

beiden im Photometer sichtbaren Felder verschoben, die sich auf diesem Weg vollkommen befriedigend erreichen ließ.

Da die photometrische Anordnung (bestehend aus Spektralapparat, Photometer und Vergleichslichtquelle) auf zwei großen Tischen fest montiert war, wurden die einzelnen Querschnitte des Glimmlichts dadurch in den Strahlengang gebracht, daß die Kathode im Entladungsrohr senkrecht zur optischen Achse des abbildenden Systems verschoben wurde. Zu diesem Zweck war das Entladungsrohr in der aus Fig. 6 er-

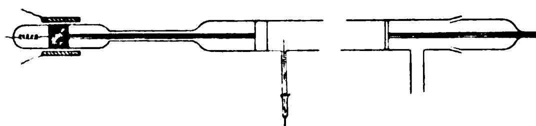


Fig. 6.

sichtlichen Form ausgebildet. Die Kathode bestand aus einem leichten Aluminiumzylinder, der magnetisch durch eine Stromspule verschoben werden konnte; die Verschiebung wurde an einem in Millimeter geteilten Maßstab abgelesen. In dem abgebildeten Querschnitt der Entladung konnte außerdem, durch einen Schliff einführbar, eine Sonde oder ein Thermoelement in die Achse des Entladungsrohres gebracht werden. Auch die Anode war durch einen Schliff eingeführt, um den kathodischen Zerstäubungsniederschlag auf der Rohrwand jederzeit entfernen zu können. Durch besondere Messungen überzeugten wir uns, wie oft dies notwendig war. Zu diesem Zweck wurde unter denselben Bedingungen wie bei der eigentlichen photometrischen Messung die Entladung in Betrieb genommen und die Lichtdurchlässigkeit des Zerstäubungsniederschlags nach je einer Stunde Entladungsdauer verglichen mit der eines Eder-Hechtschen Graukeils, der vorher absolut geeicht worden war. Als zulässig erachtet wurden noch Absorptionen bis zu etwa 2 Proz.

Für die H_α-Linie, die am genauesten untersucht werden konnte, sind die Ergebnisse in der Fig. 7 [1]) gezeichnet. Die Scheitelwerte im Glimmsaum sind hierin auf denselben Wert 100 reduziert und die Glimmsäume an dieselbe Stelle gerückt, um die Kurven bequem vergleichen zu können. Die Kurven geben Mittelwerte aus mehreren über einen längeren Zeitraum verteilten Meßreihen; bemerkt sei, daß die einzelnen Meßpunkte, bezogen auf die Maximalintensität im Glimmsaum (= 100) bis auf 5 Proz. übereinstimmten. Messungen wurden vorgenommen für die unten angegebenen Werte von Druck,

1) Über die Bedeutung der punktierten Kurven II' u. III' vgl. den nächsten Abschnitt.

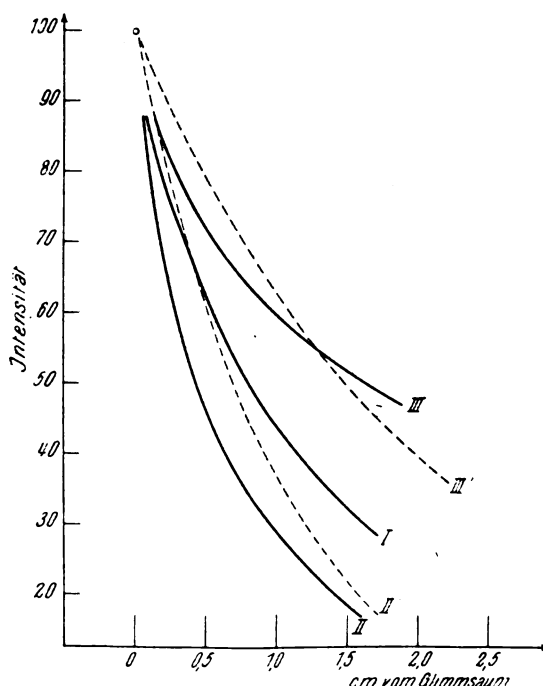


Fig. 7.

Stromdichte und Kathodenfall. Die Stromstärke bei 0,4 mm Druck war so gewählt, daß der Kathodenfall (= Potentialdifferenz zwischen Kathode und Glimmsaumquerschnitt) ungefähr übereinstimmte mit dem einen der Kathodenfälle bei 0,8 mm Druck. Mit dem Druck höher zu gehen, schien nicht günstig zu sein, da sonst die Glimmlichtlänge zu klein wurde; mit dem Druck wesentlich unter 0,4 mm herabzugehen, war nicht möglich, da die Intensität und damit die Genauigkeit der photometrischen Messung sonst zu klein wurde. Wie noch bemerkt sei, hatte eine Fernhaltung von Quecksilberdampf aus der Entladung durch Kühlung keinen bemerkbaren Einfluß und es wurde deshalb bei den endgültigen Messungen darauf verzichtet.

Druck mm *Hg*	Stromdichte 10^{-3} Amp./cm²	Kathodenfall Volt	Kurvennummer
0,8	5	980	I.
0,8	2	560	II.
0,4	1	950	III.

Zur Orientierung wurde die Potentialverteilung zwischen der Kathode und dem letzten im Glimmlicht photometrierten Punkt mit einer einfachen Sonde aus dünnem Platindraht und einem Seitenelektroskop bzw. einem Braunschen Elektroskop gemessen; Abweichungen bis zu 10 Proz. traten hierbei auf. Um auch die Temperaturverteilung längs der Achse des Ent-

ladungsrohres festzustellen, benutzten wir ein Thermoelement aus Kupfer-Konstantan-Drähten von 0,05 mm Dicke; die Messungen können wegen der bekannten Bedenken gegen eine Messung der Gastemperatur in einer Entladung jedoch wohl nicht mehr als einen rohen Überblick geben. (Eine eingehende Untersuchung hierüber ist noch im Gang, scheint aber zu ergeben, daß diese Methode der Temperaturmessung

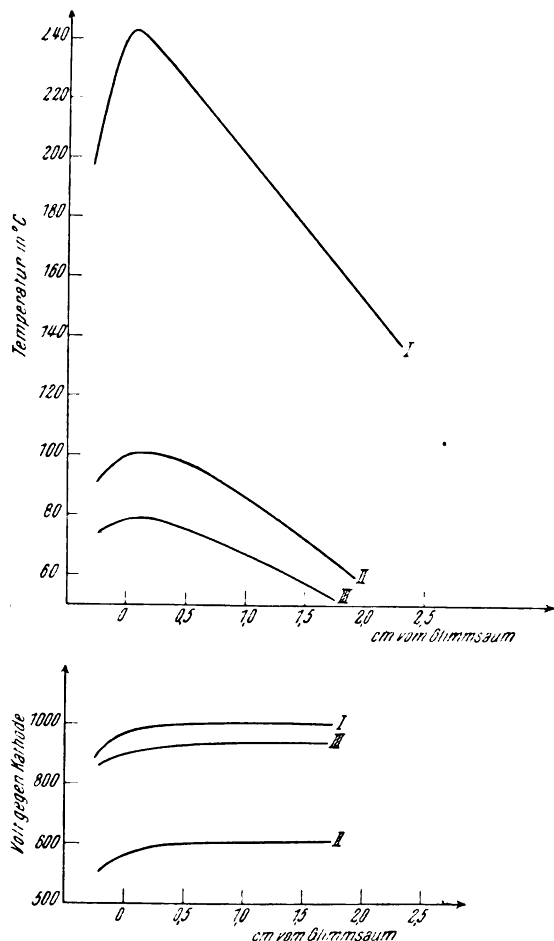


Fig. 8.

doch zuverlässiger ist, als von manchen Seiten angenommen wird.) Bemerkenswert ist aber immerhin, daß eine Anordnung, bei der das Thermoelement und das Galvanometer sorgfältig isoliert waren und das Thermoelement, zugleich als Sonde dienend, sich auf das Potential des Aufpunktes auflädt, dieselben Ergebnisse lieferte, wie ein nicht isoliertes Element. Die Potential- und Temperaturverteilung ist in Fig. 8 gezeichnet; die Abszissen sind gezählt vom Beginn des Intensitätsabfalles im Glimmlicht und koinzidieren mit den entsprechenden Abszissenwerten der Fig. 7. Daß die Temperatur im Gebiet des Glimmsaumes ein relatives Maximum besitzt, haben schon Wiedemann und Wood[1], und zwar nach verschiedenen Methoden gefunden. Man wird daraus schließen müssen, daß der Glimmsaum eine Stelle erhöhten Energieumsatzes ist, wie dies übrigens bereits aus dem Maximum der Leuchtanregung hervorgeht.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Geht man von der Annahme aus, das Leuchten im Glimmlicht werde hervorgerufen durch die schnellen, aus dem Kathodenfallgebiet kommenden Elektronen und der Abfall der Helligkeit mit wachsender Entfernung von der Kathode rühre her von der durch Absorption bedingten Abnahme der Intensität des leuchtanregenden Elektronenstroms, so sollte man zunächst qualitativ in der Tat Intensitätsverteilungen der in Fig. 7 gezeichneten Art erwarten. Denn die Deutung dieser Kurven wäre dann etwa folgendermaßen möglich. Kurve III zeigt geringere Steilheit als Kurve I, da bei ungefähr demselben Kathodenfall für III der Druck niedriger ist als für I und a fortiori geringere Steilheit als Kurve II, da zudem der Kathodenfall für II kleiner ist als für III; Kurve I zeigt geringere Steilheit als Kurve II, da bei gleichem Druck der Kathodenfall für II kleiner ist als für I. Wieweit diese Deutung richtig ist, kann erst die quantitative Diskussion ergeben. Für diese geeignet sind nun zunächst nur die Kurven II und III, da nur diese unter Bedingungen aufgenommen sind, unter denen die Temperatur in der Entladungsröhre hinreichend räumlich konstant ist. Die Gasdichte längs der Entladung ändert sich, wie aus den zugehörigen Temperaturkurven folgt, im Glimmsaum und in größter Entfernung von der Kathode für III nur im Verhältnis 1 : 1,08, für II nur im Verhältnis 1 : 1,09 und für die extremen Punkte von II (Glimmsaum) und III (größte Entfernung von der Kathode) auch nur im Verhältnis 1 : 1,15 und kann deshalb in erster recht guter Näherung als konstant angesehen werden. Wichtiger ist für die Bewertung jedoch, daß hier auch die Dichte innerhalb eines jeden Querschnittes als einigermaßen konstant angesehen werden kann, da man stets nur mittlere Intensitäten in jedem Querschnitte mißt. Da bei größeren Temperaturunterschieden in einem Querschnitt, wie sie bei höheren Achsentemperaturen wegen des Temperaturabfalles zur luftgekühlten Rohrwand notwendigerweise vorhanden sein müssen, auch die elektrischen Verhält-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, 775, 1883; R. W. Wood, ebd. **59**, 250, 1896.

nisse in der Entladung ganz unübersichtlich werden und auch nicht zu übersehen ist, wie man dann die räumliche Verteilung der Gasdichte in den weiteren Schlüssen berücksichtigen sollte, wird man sich deshalb auf die Kurven II und III beschränken. (Die Unbrauchbarkeit der Kurve I zu weiteren Schlüssen zeigt sich übrigens auch, wenn man die Intensitätskurven auf den Längenmaßstab der freien Elektronenweglängen reduziert mit Hilfe der bekannten Temperaturverteilungen längs der Entladung. Man findet dann nämlich, daß die reduzierte Kurve I erheblich unter der reduzierten Kurve III liegt, ein Zeichen dafür, daß die Achsentemperaturen unter den Bedingungen I nicht maßgebend für die Dichtereduktion ist, sondern daß die mittlere Querschnittstemperatur wesentlich tiefer liegt.) Vergleicht man den Abfall der Helligkeit mit dem Abfall der Kathodenstrahlintensität, wie er sich aus den Messsungen von Lenard und Robinson[1]) ergibt (für III $V = 930$ Volt, $T = 340^0$, $p = 0{,}4$ mm; für II $V = 560$ Volt, $T = 360^0$, $p = 0{,}8$ mm), so erhält man die in Fig. 7 punktiert eingezeichneten Kurven II' und III'. Beide zeigen das typische Verhalten, daß sie zuerst langsamer, dann schneller abklingen als die beobachteten Intensitätskurven. Für andere Werte der Elektronengeschwindigkeit (z. B. 650 und 1000 Volt) und auch für andere Mitteltemperaturen (die z. B. um 30 Proz. höher oder tiefer liegen) als die benutzten, ändert sich an diesem Ergebnis prinzipiell nichts, sondern es verschieben sich nur die Schnittpunkte der beobachteten und der berechneten Kurven. Auch die früher photographisch ermittelten Intensitätskurven für die Balmerlinien zeigen, wie die Nachrechnung ergeben hat, denselben typischen Verlauf.

Ohne Schwierigkeiten zu erklären ist das Ergebnis, daß der Intensitätsabfall im Anfang des Glimmlichts steiler ist als aus den Absorptionsmessungen von Kathodenstrahlen sich ergibt; denn wir haben es im Glimmlicht mit einer Mischung schneller primärer und langsamer sekundärer Elektronen zu tun. Viel interessanter ist hingegen die Feststellung, daß in den von der Kathode entfernteren Glimmlichtteilen der Intensitätsabfall langsamer erfolgt als selbst den schnellsten Elektronen mit einer dem Kathodenfall entsprechenden Geschwindigkeit entsprechen würde. Zu einem ähnlichen Ergebnis ist auch Holm l. c. gekommen, der bereits auf die ernstlichen, für die Theorie des Glimmlichts hieraus sich ergebenden Schwierigkeiten aufmerksam gemacht hat. Zur Erklärung könnte man hier zunächst daran denken, daß die primären aus der Kathode und ihrer nächsten Umgebung stammenden Elektronen hinter dem Glimmsaum sich nicht in einem feldfreien Raume mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, sondern daß im Glimmlicht noch ein beschleunigendes Feld liegt. Wie aber schon eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, käme man hierbei auf Feldstärken, die nicht nur weit oberhalb der mit Sonden beobachteten (Fig. 8) liegen, sondern zu Potentialdifferenzen zwischen den Beobachtungspunkten im Glimmlicht und der Kathode führen, die größer sind als die überhaupt an der Entladungsröhre liegenden Spannungen. So findet man aus den Endneigungen der Intensitätskurven II bzw. III der Fig. 7 zu den Elektronengeschwindigkeiten als Potentialwerte, die (unter Vernachlässigung der Energieverluste auf dem Wege von der Kathode bis zum Beobachtungspunkt!) den durch diese Neigungen gegebenen Absorptionskoeffizienten entsprechen, die Werte von etwa 1200 bzw. 2700 Volt, während die Sondenmessungen nur 600 bzw. 900 Volt Spannungsdifferenz gegen die Kathode ergeben und die gesamten Entladungsspannungen nur 900 bzw. 1100 Volt waren.

Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung ist zunächst formal gegeben durch die Annahme, daß die beobachtete Intensität im Glimmlicht sich zusammensetzt aus einer Intensität P, die von Primärelektronen mit Kathodenfallgeschwindigkeit herrührt, und aus einer Intensität S, die (langsameren) Sekundärelektronen zuzuschreiben ist. Es ist also die beobachtete Intensität $B = P + S$ und da $P = P_0 e^{-\alpha x}$ und α bekannt ist, ist der Verlauf von $S = B - P_0 e^{-\alpha x}$ zu berechnen. Für die beobachtete Kurve III ist für die Werte $P_0 = 0{,}25 \cdot B_0$ (P_1), $0{,}50 \cdot B_0$ (P_2) und $0{,}75 \cdot B_0$ (P_3) der Verlauf zur Veranschaulichung in Fig. 9 gezeichnet. Wie dies qualitativ selbstverständlich ist, müßten die S-Kurven flacher auslaufen als die B-Kurve und für großes P_0 sogar ansteigen. Ob auf diesem Weg eine befriedigende Erklärung erreichbar ist, ist ohne die quantitative Kenntnis der Anregungsfunktionen und der Ionisierungsausbeuten nicht zu entscheiden, kann aber von vorneherein nicht verneint werden. Schon die Mannigfaltigkeit der Intensitätskurven, wie sie für die verschiedenen Linien photographisch sich ergeben hat, zeigt an, daß die Verhältnisse jedenfalls recht verwickelt liegen. Eine dritte Möglichkeit der Erklärung ist ferner gegeben im Anschluß an eine kürzlich von J. J. Thomson[1]) vorgeschlagene Theorie, nach welcher die Ioni-

Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 714, 1903; J. Robinson, Ann. d. Phys. 31, 769, 1910.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 48, 1, 1924.

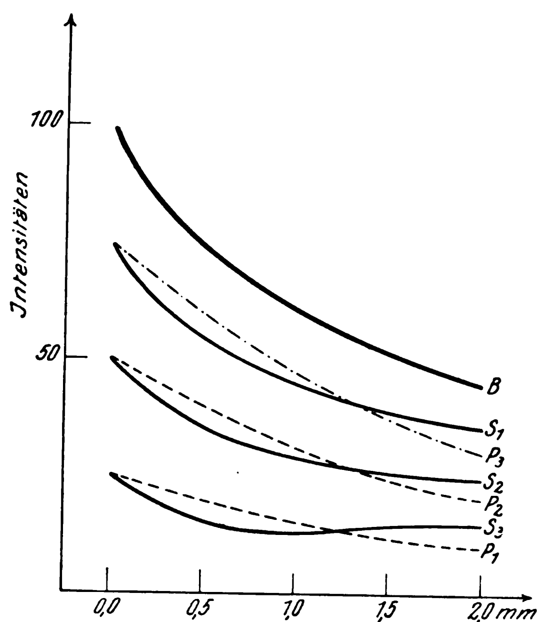


Fig. 9.

sation in der Glimmentladung in der Hauptsache durch eine kurzwellige Wellenstrahlung bewirkt werden soll. Wenn auch durch eine derartige Hypothese natürlich jeder zu flache Intensitätsverlauf erklärt werden könnte, so fehlen vorläufig doch noch jede Möglichkeit zu einer Nachprüfung und wirklich zwingende Gründe, die zu einer Annahme dieser Theorie nötigen. Nun gibt es aber noch eine andere Möglichkeit. Wir nehmen an, daß die primären Elektronen im Glimmlicht das Gas ionisieren und zum Leuchten anregen und daß nun ein Teil der gebildeten positiven und negativen Ladungsträger in den nur von sehr schwachen Feldern erfüllten Raumteilen nach allen Seiten diffundieren und bei ihrer Wiedervereinigung zur Lichtemission beitragen. Der Diffusion schreiben wir also eine wesentliche Rolle im optischen Aufbau des Glimmlichts zu und denken uns seine Konstitution folgendermaßen: durchgehende, im Mittel nahezu gradlinig fliegende, schnelle Primärelektronen sowie langsamere, in gebrochenen Bahnen fliegende Sekundärelektronen und darüber gelagert eine Wolke diffundierender Ladungsträger. Für die vom Glimmsaum entfernteren Glimmlichtteile allerdings (die von unseren Messungen nicht mehr erfaßt werden konnten), wird die Diffusion allein nicht mehr zur Erklärung der fraglichen Diskrepanz genügen. Die von Holm durchgeführten Messungen und von ihm beschriebenen Trägheitserscheinungen lassen hier kaum eine andere Erklärung zu als die ebenfalls von Holm vorgeschlagene, daß nämlich die bisher angegebenen Werte der Absorptionskoeffizienten zu groß sind.

7. Einige ergänzende Beobachtungen.

Wir haben noch einige orientierende Beobachtungen über die Einwirkung elektrischer und magnetischer Felder auf das Glimmlicht angestellt, deren Ergebnisse uns in guter Übereinstimmung mit der eben skizzierten Diffusionstheorie zu sein scheinen. Am geeignetsten ist für diese Versuche wegen der besonders deutlichen Verschiedenheit der Farbe des Dunkelraums (rötlich violett) und des Glimmlichts (grünlich gelb) Sauerstoff, doch haben sich analoge Ergebnisse auch in Wasserstoff erreichen lassen. Da die Versuche, die zugleich wichtig sind hinsichtlich der Frage, ob Lichtemission auch bei Wiedervereinigung oder nur bei unmittelbarer Stoßerregung auftritt, noch fortgesetzt werden sollen, möge hier eine ganz kurze Beschreibung und Diskussion der bereits erzielten Ergebnisse genügen. Die Kathode bestand bei allen Versuchen aus einer lumenfüllenden Aluminiumscheibe, die senkrecht zur Achse des zylindrischen Entladungsrohres stand; die Ebene der Anode war parallel der Kathodenoberfläche. a) Als Anode diente eine dünne Aluminiumscheibe mit vielen Löchern oder ein ebenes Platinnetz; die Anode steht im Glimmlicht, Faradayscher Dunkelraum und positive Säule fehlen also. Das Glimmlicht dringt ohne Änderung der Farbe ungehindert durch die Öffnungen in die Anode. Legt man hinter der Anode zwischen dieser und einer parallelen Scheibe ein elektrisches Feld an, wobei der Gasdruck und der Abstand Anode—Gegenscheibe so gewählt sind, daß im Zwischenraum keine Entladung ansetzt (Feld kontrolliert mit Saitenelektroskop), so erhält man im Zwischenraum bereits bei Feldern von etwa 100 Volt/mm (Entladespannung Kathode—Anode etwa 1000 Volt) die typische rötlichviolette Farbe des Dunkelraums. Derartige Beobachtungen an „künstlichen Dunkelräumen" hat bereits Holm[1]) beschrieben. Da aus den von ihm mitgeteilten Figuren aber nicht mit voller Sicherheit zu entnehmen ist, ob nicht im Feld des künstlichen Dunkelraums eine Entladung angesetzt hätte, schien uns eine Wiederholung unter Vermeidung dieses Verdachtes und vor allem eine Wiederholung unmittelbar an den Glimmlichtstrahlen selbst nicht unnötig. Allerdings konnten wir reinliche Bedingungen ohne einen störenden Durchgriff von Kraftlinien nach der Kathode hin nur erhalten, wenn die Gegenscheibe negativ zur Anode war. Die Diskussion ergibt: Durch das Gegenfeld wird vor allem die Möglichkeit einer Wiedervereinigung unterbunden; nur die

1) R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Zeitschr. 20, 1, 1919.

schnellen primären Elektronen und die schnellsten der Sekundärelektronen können in das Gegenfeld eindringen und dort durch Stoß anregen; die gelbe Farbe des Glimmlichts stammt von Wiedervereinigungsleuchten diffuser Ladungsträger. b) Als Anode dient eine 20 mm dicke Scheibe mit axialer Durchbohrung von etwa 3 mm Weite. Hinter der Anode tritt ein zuerst scharfes, dann rasch durch seitliche Diffusion sich verbreiterndes Bündel von Kathodenstrahlen aus, deren Farbe mit der des Glimmlichts übereinstimmt. Magnetische und elektrische Ablenkung zeigen, daß das Bündel aus Elektronen von recht homogener Geschwindigkeit besteht, daß sich aber um dieses Bündel stets eine Wolke diffusen Lichtes bildet. Wir deuten dies so, daß noch schnelle Primärelektronen mit gradlinigen Bahnen im Glimmlicht vorhanden sind, daß aber insbesondere die Sekundärelektronen geringerer Geschwindigkeit bereits durch den Anodenkanal nicht mehr hindurchtreten können, da sie nicht parallel zur Rohrachse fliegen und ferner, daß im Bündel hinter der Anode erzeugte Ladungsträger das diffuse Wiedervereinigungsleuchten bewirken. Weitere Versuche wurden dann angestellt mit einer in Fig. 10 schematisch gezeichneten Röhre,

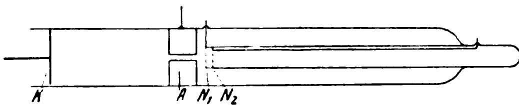


Fig. 10.

in der nun das genannte Bündel beschleunigenden und verzögernden longitudinalen Feldern ausgesetzt werden konnte. Die gezeichnete Form der Röhre wurde auf Grund eingehender Vorversuche gewählt, so daß alle störenden Nebenentladungen vermieden waren. Netz N_1 war stets mit der Anode A verbunden. Netz N_2 konnte aus einer Batterie kleiner Akkumulatoren bis zu + 300 Volt gegen N_1 geladen werden. Die Spannung zwischen N_1 und N_2 wurde mit einem Saitenelektroskop kontrolliert. Das in b) genannte Bündel trat durch N_1 und N_2 und erfüllte bereits kurz hinter N_2 die ganze Innenröhre mit Licht von der Farbe des Glimmlichts. c) Wird N_2 negativ gegen N_1 aufgeladen, so zeigt sich bis zu einer Gegenspannung von 300 Volt keinerlei Beeinflussung der Lichterscheinung hinter N_2. Wird N_2 positiv geladen, so beobachtet man nahe hinter N_2 eine deutliche Aufhellung, in größerer Entfernung keinerlei Änderung. Das Verhalten für N_2 positiv ist leicht zu deuten durch das Eindringen der vom Bündel zwischen N_1 und N_2 erzeugten und gegen N_2 hin beschleunigten langsamen Elektronenstrahlen in den Raum hinter N_2. Das Verhalten für N_2 negativ scheint uns den Schluß von b) zu bestätigen, daß dem Bündel langsamere Elektronen, die durch ein Gegenfeld von 300 Volt bereits merklich beeinflußt werden könnten, jedenfalls nicht in merklicher Menge beigemischt sind. Zugleich ergibt sich nun besonders deutlich, daß die Erregung des gelben Anteils der Glimmlichtemission zu verstehen ist, wenn man sie einem Wiedervereinigungsleuchten der von den Primärelektronen erzeugten und von ihrem Entstehungsort fortdiffundierenden Ladungsträger zuschreibt. Denn wenn man nun hinter N_2 das Bündel magnetisch ablenkt, bleibt das Innenrohr fast unverändert und unabhängig von zwischen N_1 und N_2 angelegten Feldern von gelbem Leuchten erfüllt. d) Zwischen N_1 und N_2 ist, und zwar mit einer bei steigender Feldstärke nur wenig zunehmender Deutlichkeit, die Farbe der Lichtemission von dem Gelb des Glimmlichts verschoben nach dem Rötlich-Violett des Dunkelraums. Wir deuten dies in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden und in Verbindung mit a) dadurch, daß zwar das Feld zwischen den Netzen die Wiedervereinigung in steigendem Maße verhindert, daß nun aber von beiden Seiten her je eine der Trägerarten in den Zwischenraum hineindiffundieren kann. Wenn alle diese Beobachtungen auch noch der weiteren Verfeinerung bedürfen, so sehen wir doch jedenfalls in ihnen keinerlei Widerspruch mit unserer Annahme, die der Diffusion und für gewisse Teile des Spektrums der Leuchterregung durch Wiedervereinigung eine wichtige Rolle zuschreibt und unter Berücksichtigung der in Abschn. 1—6 beschriebenen photometrischen Versuchsergebnisse vorläufig auch kaum eine andere oder bessere Möglichkeit einer Deutung.

Zum Schluß möchten wir auch hier der Notgemeinschaft, der Helmholtz-Gesellschaft, dem Elektrophysik-Ausschuß und nicht zuletzt der Optischen Anstalt C. P. Goerz für reichliche Unterstützung bestens danken.

Greifswald, Mitte Mai 1925.

(Eingegangen 14. Mai 1925.)

Über temperaturabhängige Parameter in der Statistik und die Debyesche Elektrolyttheorie.

Von Philipp Groß und Otto Halpern.

Wenn wir in der Statistik die potentielle Energie eines Systems A von Parametern abhängig sein lassen, so bedeutet dies, daß sie von Koordinaten eines anderen Systems B abhängt, das wir einer statistischen Betrachtung nicht mitunterziehen. In der Mehrzahl der Probleme

sind diese Parameter von der Temperatur unabhängig. Wir wollen nun im Folgenden den Fall der Temperaturabhängigkeit der Parameter untersuchen. Zur Illustration verweisen wir auf das später ausführlich behandelte Beispiel einer Ionenlösung, deren potentielle Energie von der temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig ist. Solange wir uns, wie in den bisher behandelten statistischen Problemen nur für das System A interessieren, ist der Parameter eine vorgegebene Konstante. Zwischen mittlerer Energie und freier Energie von A gilt die bekannte Beziehung

$$F_A = U_A + T\frac{\partial F_A}{\partial T};$$

bei der Differentiation nach T ist hier der temperaturabhängige Parameter konstant zu halten: Denken wir uns nämlich die Häufigkeit der verschiedenen Zustände von A durch eine kanonische Verteilungsfunktion gegeben

$$W dq_1 \ldots dp_n = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} dq_1 \ldots dp_n,$$
$$\left(\int_{\substack{\text{alle}\\\text{Phasen}}}\!\!\int W dq_1 \ldots dp_n = 1\right)$$

so gilt nach bekannten Sätzen

$$\psi = -kT \log \int_{\substack{\text{alle}\\\text{Phasen}}}\!\!\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 \ldots dp_n,$$
$$\psi = \bar{\varepsilon} + T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_x;$$
$$\bar{\varepsilon} = \int_{\substack{\text{alle}\\\text{Phasen}}}\!\!\int \varepsilon e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} dq_1 \ldots dp_n,$$
$$\psi = F_A.$$

Anders liegt der Sachverhalt, wenn wir nach der mittleren Energie des Gesamtsystems fragen. Diese können wir nicht mehr durch ein rein statistisches Verfahren bestimmen, da uns die Wechselwirkung zwischen A und B nur durch die makroskopische Angabe eines temperaturabhängigen Parameters gegeben ist, wir also die mikroskopischen Koordinaten von B im allgemeinen nicht kennen. Zur Lösung dieser Frage betrachten wir eine spezielle Konfiguration von A, der eine bestimmte potentielle Energie E_1, abhängig von dem Parameter x, zugeordnet sei, und denken uns diese Konfiguration gegen die Wirkung der Wärmebewegung für den Augenblick festgehalten. Wir haben es dann mit einem statischen System zu tun, dessen potentieller Energie E_1 des Systems A eine Wärmetönung[1]) im System B von der Größe:

$$U_B = -T\frac{\partial E_1}{\partial x}\frac{dx}{dT}$$

entspricht. Dieser Ausdruck läßt sich leicht aus der Thermodynamik ableiten und ist im wesentlichen nichts anderes als die Helmholtzsche Differentialgleichung. Wir betrachten nun sehr viele Konfigurationen, jede mit der potentiellen Energie E_i, mitteln über sie und gewinnen so Ausdrücke für die in den beiden Teilsystemen enthaltenen mittleren Energien:

$$U_A = U_A(T, x), \quad \overline{U}_B = -T\frac{dx}{dT}\frac{\overline{\partial E_i}}{\partial x}.$$

Praktisch werden diese Mittelwerte durch einen geeigneten theoretischen Prozeß (Boltzmannsches Theorem) abgeleitet. Die Energien beider Teilsysteme hängen sowohl explizit als auch implizit vermöge des Parameters von der Temperatur ab.

Zur Gewinnung der freien Energien müssen wir nun die bekannten Differentialgleichungen der Thermodynamik heranziehen. Dabei ist genau zu beachten: Handelt es sich lediglich um die freie Energie des Teilsystems A, so ist bei der Integration, wie oben dargelegt, der temperaturabhängige Parameter konstant zu halten. Wollen wir jedoch die freie Energie des Gesamtsystems ableiten, so müssen wir natürlich den temperaturabhängigen Parameter mit integrieren. Wir erhalten auf diese Weise die beiden folgenden Ausdrücke:

$$F_A = U_A + T\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_x,$$

$$F_{A+B} = U_{A+B} + T\left(\frac{\partial F_{A+B}}{\partial T}\right)_x + T\frac{\partial F_{A+B}}{\partial x}\frac{dx}{dT}.$$

Nun gilt bekanntlich:

$$\frac{\overline{\partial F_i}}{\partial x} = \frac{\partial F_A}{\partial x},$$

also:

$$F_A = U_{A+B} + T\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_x + T\frac{dx}{dT}\frac{\partial F_A}{\partial x}.$$

Man sieht aus ihnen, daß die freie Energie des Teilsystems A gleich der freien Energie des Gesamtsystems ist[1]). Dies war zu erwarten, da die Wechselwirkung nur zu Wärmetönungen im Systeme B Veranlassung gibt. Dagegen unterscheiden sich die Energien um den für alle solche Fälle charakteristischen Ausdruck:

$$-T\frac{dx}{dT}\frac{\partial F_A}{\partial x}.$$

Wir wenden nun die erhaltenen Resultate auf die Theorie der starken Elektrolyte an.

1) Für Ableitung und Anwendung dieser Gleichung siehe z. B. Lewis and Randall, Thermodynamics, S. 245 und Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 6, Art. Debye, S. 750ff.

1) Die Integrationskonstante läßt sich leicht zu Null bestimmen.

Diese ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß sie durch eine gemischt thermodynamisch-statistische Betrachtungsweise zu dem Ansatz für das thermodynamische Potential idealer verdünnter Lösungen noch jenen Beitrag hinzufügt, der durch die elektrischen Kräfte der Ionen aufeinander verursacht wird. Bei der Berechnung dieses Beitrages ist der Vorgang in der Arbeit von Milner[1]), sowie in der ersten Publikation von Debye und Hückel[2]) der folgende: Zuerst wird mit Hilfe des Boltzmannschen Theorems die mittlere potentielle Energie der Ionen aufeinander ausgerechnet. Diese erweist sich als Funktion der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante. Hierauf wird durch Anwendung der Helmholtzschen Gleichung aus dieser mittleren elektrischen Energie die freie elektrische Energie unter Konstanthaltung der Dielektrizitätskonstante abgeleitet. Zur Begründung dieses Konstanthaltens führt Milner an, daß offenbar die Dielektrizitätskonstante temperaturunabhängig gesetzt werden müsse, da anderenfalls die elektrische Energie der Ionen aufeinander von deren mittlerer kinetischer Energie abhängen würde, was unrichtig ist. Die Irrigkeit dieser Argumentation hat Cavanagh[3]) mit der Bemerkung nachgewiesen, daß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante durch das mittlere Verhalten der umgebenden Wassermoleküle und nicht durch die Geschwindigkeit der Ionen bedingt ist. Nach Cavanagh ist die Dielektrizitätskonstante mit zu integrieren. Debye hält die Dielektrizitätskonstante bei der Integration konstant und stützt seinen Rechenvorgang in einer späteren Abhandlung[4]) durch eine modifizierte Ableitung, die zu demselben Wert für die freie Energie führt. Debye denkt sich die Ionen ursprünglich ungeladen und bestimmt den Zusatz zur freien Energie einer idealen verdünnten Lösung als jene Arbeit, die bei reversibler Aufladung der Ionen bis zu ihrer End-Ladung ε_0 geleistet werden muß. Für diese Arbeit setzt er an:

$$A = \int_0^{\varepsilon_0} \psi(\varepsilon)\, d\varepsilon,$$

worin $\psi(\varepsilon)$ das vom momentanen Ladungswert abhängige mittlere Ionenpotential bedeutet. Das Ergebnis ist dasselbe wie bei der früheren Methode unter Konstanthaltung der Dielektrizitätskonstante.

Unsere Stellungnahme zu den hier gegebenen Ableitungen ist durch die einleitenden statistischen Bemerkungen vorgezeichnet: Bei der Gewinnung der freien Energie muß man entweder den Ausdruck für die Energie der Ionen integrieren und dabei die Dielektrizitätskonstante konstant halten, oder aber den Ausdruck für die elektrische Gesamtenergie einsetzen, dann jedoch die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur betrachten. Beide Rechenmethoden führen, wie oben dargelegt, zu demselben Ergebnis. Dadurch erklärt es sich auch, daß der Debyesche Ausdruck für die freie Energie mit der Erfahrung so ausgezeichnet übereinstimmt. Anders steht es jedoch mit der theoretischen Berechnung von Verdünnungswärmen. Für diese ist nicht die elektrische Energie der Ionen (des Teilsystems), sondern der Lösung (des Gesamtsystems) maßgebend, in welchem Punkte unserer Meinung nach an dem Debye-Hückelschen Ausdruck eine Korrektur anzubringen ist. Vor der Diskussion dieses praktisch nicht unwichtigen Unterschiedes soll noch kurz auf die zweite Debyesche Ableitung eingegangen werden. Wir vermögen sie nicht als völlig befriedigend anzusehen, da sie es erstens unerklärt ließ, warum zwischen elektrischer Energie und freier Energie der Lösung[1]) nicht mehr die Helmholtzsche Gleichung gelten sollte und da wir zweitens den Debyeschen reversiblen Prozeß für prinzipiell undurchführbar halten. Dies liegt an Folgendem: Eine reversible Aufladung ist nur möglich, wenn die irreversible Joulesche Wärme beliebig klein gemacht werden kann, d. h. wenn das Elektrizitätsreservoir sich auf einem Potential befindet, das sich beliebig wenig von dem der Ionen unterscheidet. Diese Forderung ist jedoch bei einer Aufladung auf das mittlere Ionenpotential unerfüllbar, da die Potentialdifferenz zwischen Elektrizitätsreservoir und Ionen zufolge dieser Wärmebewegung in jedem Augenblicke bedeutende Schwankungen erfährt. Den Grund für die Übereinstimmung der beiden Debyeschen Ausdrücke für die freie elektrische Energie sehen wir in Folgendem: Nach einer von Debye und Hückel angegebenen Dimensionsgleichung[2]) muß das mittlere Potential die Gestalt[3]):

$$\psi = \frac{2U_\varepsilon}{\varepsilon} = 2\varepsilon f\left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right)$$

haben. Man zeigt nun leicht die Äquivalenz der folgenden Ausdrücke:

$$\int \psi\, d\varepsilon = 2\int \varepsilon f\left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right) d\varepsilon = kT \int f(x)\, dx = F,$$

1) Phil. Mag. **25**, 743, 1913.
2) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.
3) Phil. Mag. **43**, 625, 1922.
4) Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.

1) Es ist wohl zu beachten: Verwendet man zu thermodynamischen Rechnungen die freie Energie der Lösung, so muß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante berücksichtigt werden.
2) Physik. Zeitschr. **24**, 189, 1923.
3) Bezeichnungen wie bei Debye und Hückel, l. c.

$$F = -T\int\frac{U_\epsilon}{T^2}dT = -T\epsilon^2\int\frac{f\left(\frac{\epsilon^2}{kT}\right)}{T^2}dT =$$
$$= kT\int f(x)\,dx\,;\ \left[x = \frac{\epsilon^2}{kT}\right].$$

Wie oben dargelegt, unterscheidet sich die hier gegebene Ableitung von der Debye-Hückelschen lediglich in dem Ausdruck für die elektrische Energie der Lösung, aus der sich die Verdünnungswärme herleitet. Debye und Hückel setzten für die elektrische Energie der Lösung die elektrische Energie der Ionen, die sich für binäre Elektrolyte auf:

$$U_1 = -\frac{\epsilon^2 \varkappa N_i}{D(1+\varkappa a)}$$

beläuft. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erhält man:

$$U_2 = -\frac{N_i\epsilon^2\varkappa}{D(1+\varkappa a)}\left(1 + T\frac{d\log D}{dT}\right).$$

Setzen wir, wie es sich bei den bisherigen Anwendungen der Debyeschen Theorie bewährt hat, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Lösung gleich der des Lösungsmittels, so erhält man für Wasser:

$$U_2 \doteq -0{,}26\,U_1.$$

Aus U_2 berechnet sich die Verdünnungswärme bei Zusatz von einem Mol Lösungsmittel zu einer sehr großen Menge Lösung zu:

$$\Delta = -\frac{\partial U_2}{\partial N_0}$$

(abgegebene Wärme, d. h. Erwärmung beim Verdünnen positiv gezählt). Man erkennt daraus, daß auch bei sehr kleinen Konzentrationen die Verdünnungswärme für sich kein Maß der Arbeit darstellt, die infolge der Änderung des mittleren Ionenabstandes geleistet wird.

Zum Vergleich mit dem Experiment seien nur einige wenige neuere Messungen von Wüst und Lange[1]) und von Steam, Smith und Schneider[2]) angeführt. Diese stimmen untereinander nicht überein, wir beschränken die Diskussion im wesentlichen auf die neuesten Messungen von Wüst und Lange, die punktweise mit Messungen von Richards und Rowe[3]) übereinstimmen[4]). Wir haben einen ausführlichen Vergleich zwischen Theorie und Experiment vorgenommen und dabei die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante in weiten Grenzen variiert[1]). Dabei zeigte sich, daß Übereinstimmung unter keiner Annahme zu erzielen war: wenn wir für die Dielektrizitätskonstante der Lösung die des reinen Wassers setzten, so stimmte nicht einmal das Vorzeichen überein. Setzten wir die Dielektrizitätskonstante temperaturunabhängig, so stimmte zwar das Vorzeichen, der Fehler zwischen Theorie und Messung war jedoch immer von der Größenordnung 100 Proz. Angesichts dieses Mißerfolges verzichten wir auf eine Wiedergabe der Rechnungen im einzelnen.

Da es sich bei den Versuchen durchweg um Lösungen relativ hoher Konzentration (0,2—1,5 n) handelt, bietet sich eine Möglichkeit zur Hebung der Diskrepanzen in der Anwendung der neuen Hückelschen[2]) Theorie. Diese besteht darin, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung von der Ionenkonzentration abhängig gesetzt wird. Eine eingehende Durchrechnung, auf deren detaillierte Wiedergabe wir gleichfalls verzichten, lieferte keinen nennenswerten Effekt.

Einen wesentlichen Beitrag zur Verdünnungswärme könnte eine etwaige Temperaturabhängigkeit des Ionenradius liefern. Der Ionenradius ist eine ohne tiefere theoretische Begründung eingeführte Korrekturgröße, welche den individuellen Eigenschaften der Ionen Rechnung tragen soll; es scheint außer Zweifel, daß er Funktion sowohl des Gelösten, als auch des Lösungsmittels ist, und wahrscheinlich mit der Hydratation der Ionen im Zusammenhang steht. Temperaturabhängigkeit des Ionenradius würde, wie oben für jeden Parameter dargelegt, einen Beitrag zur Energie liefern:

$$\delta U = T\frac{\partial F}{\partial a}\frac{da}{dT}.$$

Wir haben uns durch nähere Rechnung davon überzeugt, daß eine geringfügige Temperaturabhängigkeit:

$$\left(\frac{d\log a}{dT} \doteq 0{,}5\cdot 10^{-3}\right)$$

angenäherte Übereinstimmung liefert.

Daß man im Falle der Verdünnungswärme nur durch Einführung einer, wenn auch prinzipiell sicher gerechtfertigten neuen Konstanten Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erzielen kann, darf nicht als Ein-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 523, 1924. Für die Übermittlung der Zahlenwerte sind wir Herrn Prof. Herzfeld und den Autoren zu großem Dank verpflichtet.

2) Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 18 u. 32, 1920.

3) Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 770, 1921.

4) Verwendung der anderen Zahlenwerte würde die unten geschilderte Diskrepanz nur vergrößern.

1) Über Dielektrizitätskonstanten von Lösungen liegen nur widersprechende Angaben vor; vgl. die Literatur der unten zitierten Arbeit von Hückel. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen sind uns überhaupt keine Angaben bekannt, so daß das im Text erwähnte probeweise Vorgehen von vornherein durchaus möglich erscheint.

2) Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.

wand gegen die Debyesche Theorie der starken Elektrolyte angesehen werden. Die Debyesche Theorie beansprucht ihrer ganzen Anlage nach nur für jene Gebiete[1]) Geltung, in denen individuelle Größen wie Ionenradius lediglich als Korrekturglieder zu werten sind. Daß dies für die Mehrzahl der Erscheinungen an nicht zu konzentrierten Elektrolytlösungen der Fall ist, haben eine Reihe von Untersuchungen gezeigt. Einen Hinweis darauf, daß es sich bei den Verdünnungswärmen um individuelle Ioneneigenschaften handelt, entnehmen wir den zitierten Experimenten von Steam, Smith und Schneider, in denen die Verdünnungswärmen von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ zwar von gleicher Größenordnung, aber entgegengesetztem Vorzeichen sind.

1) Eine genauere Berechnung des Potentials durch Weiterführung der Reihenentwicklung in der grundlegenden Differentialgleichung (Debye, Hückel, l. c. Gl. (10)) liefert zur elektrischen Energie der Ionen keinen irgendwie merklichen Beitrag. Die Berechnung der freien Energie würde zu praktisch kaum verwendbaren Formeln führen und die unsicheren Elemente (Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Ionenradius) gleichfalls in sich enthalten.

Wien, I. chem. Labor. u. Inst. f. theor. Physik d. Universität.

(Eingegangen 7. Mai 1925.)

Eine Verallgemeinerung der Townsendschen Theorie des Funkenpotentials.

Von W. Dällenbach.

1. Die Townsendsche Theorie ist nur anwendbar für Werte des Produktes ps (Gasdruck mal Schlagweite), die einige Male größer sind als der zum Minimum-Funkenpotential gehörende Wert $(ps)_{min}$. Die für diese Theorie charakteristischen Ionisierungzahlen α und β verlieren nämlich ihren Sinn, sobald die mittlere freie Weglänge vergleichbar wird mit der Schlagweite, oder bei inhomogenen Feldern, sobald sie vergleichbar wird mit Abständen, über welche die Feldstärke sich bereits merklich ändert. Es ist möglich, die Ionisierungszahlen α und β in einfacher Weise zu verallgemeinern, so daß sie auch anwendbar werden auf die bisher einer theoretischen Betrachtung unzugänglichen Fälle $ps \lesseqgtr (ps)_{min}$.

Die negative x-Achse bezeichne die Richtung eines homogenen elektrischen Feldes (Fig. 1). An der Stelle ξ sollen Elektronen mit vernachlässigbar kleiner Geschwindigkeit aus einem Glühdraht austreten. Sie bilden unter der Einwirkung des Feldes einen nach $x > \xi$ hinfließenden Strom der Stärke N_0. Wieviel neue Ionenpaare erzeugen diese aus dem Draht stammenden Elektronen N_0 über die Schicht dx an der Stelle x, bzw. welches ist die Stromstärke längs der x-Achse, welche die über dx erzeugten Ionenpaare zur Folge haben? Offenbar $N_0\alpha(x,\xi)\,dx$. Die Funktion $\alpha(x,\xi)$ wird in unedlen Gasen bei

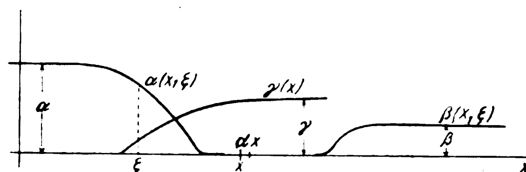


Fig. 1.

festgehaltenem x und dargestellt durch die Ordinate bei ξ qualitativ verlaufen, wie Fig. 1 zeigt. Solange die Spannung über $x-\xi$ die Ionisationsspannung nicht erreicht, also für kleine Werte von $x-\xi$, ist $\alpha(x,\xi)$ null und nähert sich dann mit wachsendem $x-\xi$ asymptotisch dem Townsendschen α. Eine analoge Funktion $\beta(x,\xi)$ (siehe Fig. 1) läßt sich für die positiven Ionen des Gases und Werte $\xi > x$ definieren. $\alpha(x,\xi)$ und $\beta(x,\xi)$ werden sich wohl ändern, behalten aber ihren Sinn auch dann, wenn die Feldstärke — nach wie vor parallel der x-Achse — mit x variiert. Der Fall tritt z. B. an der ebenen Kathode einer Glimmentladung ein, wo die Raumladungen eine senkrecht zur Plattenoberfläche mit x veränderliche Feldstärke zur Folge haben. Endlich führen wir noch die Funktion $\gamma(x)$ ein. $\gamma(x)P$ sei nämlich der aus der Kathodenplatte — sie befinde sich an der Stelle $x=0$ — austretende Elektronenstrom, ausgelöst durch einen Strom P positiver Ionen, die von der Stelle x mit vernachlässigbar kleiner Anfangsgeschwindigkeit ausgehen und im Felde nach der Kathode fallen. $\alpha(x,\xi)$ und $\beta(x,\xi)$ hängen allein ab von Gasart, Gaszustand und Feldverteilung. Auf $\gamma(x)$ ist außer diesen natürlich noch das Kathodenmaterial von Einfluß.

2. Um nun eine verallgemeinerte Townsendsche Entladebedingung herzuleiten, betrachten wir die Gasstrecke (Fig. 2). Eine ultraviolette Strahlung löse aus der Kathodenplatte K einen Elektronenstrom der Dichte N_0 aus. Bei höheren Spannungen zwischen K und der im Abstande s befindlichen Anode A tritt auf dem Wege von $x=0$ bis $x=s$ Ionisation ein. Die resultierende Elektronenstromdichte $N(x)$ im Querschnitt x wird dann mit x wachsen, wie Fig. 2 zeigt. $N(0)$ ist größer als N_0, weil noch der durch die positiven Ionen an der Kathode freigemachte Elektronenstrom dazu kommt. $N(s)$ ist gleich der Gesamtstromdichte J durch die Gasstrecke und $J-N(x)=P(x)$ be-

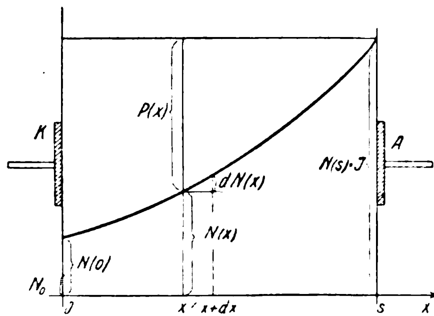


Fig. 2.

deutet die gegen die Kathode zu anwachsende Strömung der positiven Ionen an der Stelle x. Der Stromzuwachs $-dP(x)=dN(x)=N'(x)\,dx$ an der Stelle x rührt her von den über dx neugebildeten Ionenpaaren, vorausgesetzt, daß Verluste an Teilchen durch Diffusion und Rekombination keine Rolle spielen, was wir annehmen wollen. An der Erzeugung dieser über dx neugebildeten Ionenpaare sind beteiligt:

1. Elektronen, die aus der Kathode stammen;
2. Elektronen, die zwischen o und x aus Gasmolekülen befreit werden;
3. positive Ionen, die zwischen x und s aus Gasmolekülen entstehen.

Wenn wir nun die für das Folgende wesentlichen, aber nicht streng zutreffenden Annahmen machen, daß die Primärelektronen $N(0)$ die Kathode mit vernachlässigbar kleiner Geschwindigkeit verlassen und daß Elektronen und positive Ionen im Momente ihrer Entstehung aus Gasmolekülen ebenfalls vernachlässigbar kleine Geschwindigkeiten haben, so resultiert für den Stromzuwachs über dx der entprechend den obigen drei Punkten aus drei Gliedern bestehende Ausdruck

$$
\begin{aligned}
-dP(x)=dN(x)=N'(x)\,dx=dx\,\Big\{N_0+\int_0^s\gamma(\xi)N'(\xi)\,d\xi\Big\}\,\alpha(x,0)\\
+dx\int_0^x\alpha(x,\xi)N'(\xi)\,d\xi\\
+dx\int_x^s\beta(x,\xi)N'(\xi)\,d\xi.
\end{aligned}
$$

Das ist für die unbekannte Funktion $N'(x)$ eine Fredholmsche Integralgleichung[1])

$$N'(x)=N_0\,\alpha(x,0)+\int_0^s K(x,\xi)N'(\xi)\,d\xi$$

mit dem Kern

$$
K(x,\xi)=\begin{cases}\alpha(x,0)\gamma(\xi)+\alpha(x,\xi) & \xi<x\\ \alpha(x,0)\gamma(\xi) & \text{für }\xi=x\\ \alpha(x,0)\gamma(\xi)+\beta(x,\xi) & \xi>x.\end{cases}
$$

Die Gleichung hat bekanntlich solange eine Lösung $N'(x)$ wie die Diskriminante

$$
\begin{aligned}
D=1-\int_0^s K\begin{Bmatrix}x_1\\x_1\end{Bmatrix}dx_1+\tfrac{1}{2}\int_0^s\!\!\int_0^s K\begin{Bmatrix}x_1x_2\\x_1x_2\end{Bmatrix}dx_1dx_2+\dots\\
+\frac{(-1)^n}{n!}\int_0^s\!\!\dots\int_0^s K\begin{Bmatrix}x_1x_2\dots x_n\\x_1x_2\dots x_n\end{Bmatrix}dx_1dx_2\dots dx_n+\dots
\end{aligned}
$$

von Null verschieden ist. Darin bedeuten die Integranden die folgenden Determinanten der Kernfunktion

$$
K\begin{Bmatrix}x_1x_2\dots x_n\\\xi_1\xi_2\dots\xi_n\end{Bmatrix}=
=\begin{vmatrix}K(x_1,\xi_1)\,K(x_1,\xi_2)\dots K(x_1,\xi_n)\\ \cdot\\ K(x_n,\xi_1)\,K(x_n,\xi_2)\dots K(x_n,\xi_n)\end{vmatrix}.
$$

Für $D=0$ existiert keine Lösung, indem sowohl $N'(x)$, wie $N(x)$, wie der Gesamtstrom J über alle Grenzen wachsen. $D=0$ ist daher die verallgemeinerte Townsendsche Entladebedingung für Übergang der unselbständigen in die selbständige Entladung.

3. Die gewöhnliche Townsendsche Bedingung kann leicht als Spezialfall dieser allgemeineren nachgewiesen werden. Im Townsendschen Falle reduziert sich nämlich die Kernfunktion auf

$$
K(x,\xi)=\begin{cases}\alpha+\alpha\gamma & \xi<x\\ \alpha\gamma & \text{für }\xi=x\\ \beta+\alpha\gamma & \xi>x.\end{cases}
$$

Setzen wir $\alpha\gamma=u$; $\alpha+\alpha\gamma=v$; $\beta+\alpha\gamma=w$, so wird für $x_1>x_2>x_3\dots>x_n$ die Determinante

1) Vgl. etwa Heywood et Fréchet, l'Equation de Fredholm et ses Applications à la Physique mathématique. Librairie scientifique A. Hermann et fils. Paris 1912.

$$K\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ x_1 x_2 \dots x_n \end{Bmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} u\, v\, v \dots v \\ w\, u\, v \dots v \\ \vdots \\ w\, w\, w \dots u \end{vmatrix} = -\frac{v(u-w)^n - w(u-v)^n}{w-v},$$

wie die rekursive Ausrechnung ergibt. Für jede andere Permutation der nach ihrer Größe geordneten Koordinaten x_1 bis x_n geht die zugehörige Determinante $K\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ x_1 x_2 \dots x_n \end{Bmatrix}$ aus der berechneten hervor durch geeignetes Vertauschen von Zeilen bei gleichzeitigem Vertauschen der entsprechenden Kolonnen. Eine solche Operation ändert aber den Wert der Determinante nicht, so daß diese über den ganzen n dimensionalen Würfel der Kantenlänge s den errechneten Wert beibehält. Das n te Glied der Reihenentwicklung von D beträgt daher

$$\frac{(-1)^n}{n!} s^n \frac{v(u-w)^n - w(u-v)^n}{w-v}.$$

Damit wird

$$D = \frac{v}{w-v} e^{-(u-w)s} - \frac{w}{w-v} e^{-(u-v)s}$$

und die Entladebedingung $D = 0$ verlangt

$$\frac{v}{w} = e^{(v-w)s}$$

oder

$$\frac{\alpha + \alpha\gamma}{\beta + \alpha\gamma} = e^{(\alpha-\beta)s}.$$

Das ist die Townsendsche Bedingung in der durch Dubois[1]) um den Einfluß γ des Kathodenmaterials erweiterten Gestalt. Die Gleichung zeigt, wie dieser Einfluß in strenger Weise ersetzt werden kann durch Vergrößerung der Ionisierungszahlen im Gas von α und β auf $\alpha + \alpha\gamma$ und $\beta + \alpha\gamma$. Im Townsendschen Gebiet ist daher durch Funkenpotentialmessungen mit nur einer Kathodenplatte ein Einfluß des Kathodenmaterials auch bei Verwendung verschiedener Gase nicht festzustellen. Es müssen dazu — wie schon von verschiedenen Experimentatoren geschehen — Versuche mit veränderlichen oder verschiedenen Kathodenmaterialien herangezogen werden.

Die mathematische Betrachtungsweise stellt noch fest, daß im vorliegenden Falle die Diskriminante $D = 0$ einen einzigen reellen Eigenwert (eben den durch die Townsendsche Entladebedingung gegebenen) bestimmt. Die übrigen sind wegen der imaginären Periode der Exponentialfunktion komplex. Das dürfte für jede durch mögliche physikalische Verhältnisse in einer Gasstrecke gegebene Kernfunktion der Fall sein, wenn auch ein Beweis dafür nicht einfach zu leisten sein wird.

4. Die verallgemeinerte Entladebedingung $D = 0$ ist leicht so zu formulieren, daß die Geltung des Paschenschen Gesetzes zum Ausdruck kommt. Analog wie die Townsendschen Ionisierungszahlen sich schreiben lassen als Druck p mal einer Funktion des Quotienten $\frac{X}{p}$ aus Feldstärke und Druck: $\alpha = pF\left(\frac{X}{p}\right)$, so gilt hier die Darstellung

$$\alpha(x, \xi) = pA(x, \xi)$$
$$\beta(x, \xi) = pB(x, \xi),$$

wo $A(x, \xi)$, $B(x, \xi)$ wie die frühere Funktion $\gamma(x)$ den Gasdruck nur insofern noch enthalten, als sie abhängen von der räumlichen Feldverteilung bezogen auf die mittlere freie Weglänge als Streckeneinheit. Es gilt daher für die in der Entladebedingung $D = 0$ vorkommende Determinante

$$\mathsf{K}\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{Bmatrix} = p^n \mathsf{K}\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{Bmatrix},$$

wo $\mathsf{K}\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{Bmatrix}$ in gleicher Weise aus $A(x, \xi)$, $B(x, \xi)$, und $\gamma(x)$ sich aufbaut wie $K\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{Bmatrix}$ aus $\alpha(x, \xi)$, $\beta(x, \xi)$, $\gamma(x)$.

Unterwirft man die Feldverteilung in der Gasstrecke einer Ähnlichkeitstransformation, indem man dafür sorgt, daß an der Stelle $x' = \frac{1}{m} x$ dasselbe Potential besteht wie vor der Transformation bei x und erhöht den Gasdruck zugleich auf $p' = mp$, so nehmen auch $A(x, \xi)$, $B(x, \xi)$, $\gamma(x)$, $\mathsf{K}\begin{Bmatrix} x_1 x_2 \dots x_n \\ \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n \end{Bmatrix}$ an den Stellen x', ξ' dieselben Werte an, wie vor der Transformation bei x, ξ. Die Entladebedingung selbst bleibt also bei einer solchen Transformation ungeändert (Paschensches Gesetz) und ihr n tes Glied läßt sich zweckmäßig schreiben

$$\frac{(-1)^n}{n!}(ps)^n \int_0^1 \dots \int_0^1 \mathsf{K}\begin{Bmatrix} u_1 u_2 \dots u_n \\ u_1 u_2 \dots u_n \end{Bmatrix} du_1 du_2 \dots du_n,$$

wo die neue Koordinate $u = \frac{x}{s}$ aus x hervorgeht, wenn man die Gasstrecke im Verhältnis $1 : s$ reduziert. Die Entladebedingung nimmt damit die Form an

$$0 = 1 - D_1(ps) + \tfrac{1}{2} D_2 (ps)^2 - + \dots +$$
$$+ \frac{(-1)^n}{n!} D_n (ps)^n + \dots,$$

1) E. Dubois, Ann. de Phys. **20**, 113, 1923.

wo die Koeffizienten

$$D_n = \int_0^1 \cdots \int_0^1 K \left\{ \begin{matrix} u_1 u_2 \ldots u_n \\ u_1 u_2 \ldots u_n \end{matrix} \right\} du_1 du_2 \ldots du_n$$

den Gasdruck nur insofern enthalten, als sie außer vom Kathodenmaterial und der Gasart allein noch abhängig sind von der räumlichen Feldverteilung, bezogen auf die mittlere freie Weglänge als Streckeneinheit.

Es würde sich nun darum handeln, die Koeffizienten D_n zunächst für den einfachsten Fall als Funktionen der Spannung an zwei parallelen Platten numerisch zu berechnen. Zur Bestimmung der Funktionen $\alpha(x, \xi)$, $\beta(x, \xi)$ und $\gamma(x)$ müßte man die Elementarprozesse berücksichtigen, die aber noch ungenügend bekannt sind (Stoßgesetze und Anregungsfunktionen). Man wäre also, wie das Townsend getan hat, auf mehr oder weniger zutreffende Annahmen angewiesen. Ich halte dafür, daß man in dieser Weise bereits mit ziemlich rohen Mitteln den Verlauf des Funkenpotentials im ganzen Bereich von (ps) recht gut wiedergeben könnte. Aber rückwärts, auf die Elementarprozesse ließe sich daraus doch nicht schließen. Das Funkenpotential ist ein Integraleffekt, bei dem zu viele Elementarvorgänge ineinander spielen, als daß man dabei über den einzelnen Vorgang Genaueres vernehmen könnte. Da fragt es sich, ob man die langwierigen numerischen Rechnungen in Angriff nehmen will, die — wenn ich richtig sehe — auch unter den einfachsten Annahmen nötig sind. Die vorliegende Erweiterung der Townsendschen Theorie wird möglicherweise eher dazu beitragen können, die phänomenologischen Zusammenhänge zwischen Funkenpotential und Glimmentladung etwas strenger zu formulieren.

Zürich, im April 1925.

(Eingegangen 27. April 1925.)

Die Energiebilanz für die Absorption der Röntgenstrahlen.

Von W. Bothe.

Ein Bündel von Röntgenstrahlen, welches einen materiellen Körper durchsetzt, erleidet bekanntlich je nach seiner Wellenlänge und der Natur des Körpers eine stärkere oder geringere Absorption. Die absorbierte Energie tritt unmittelbar in zwei verschiedenen Formen wieder zutage: als sekundäre Elektronenstrahlung und als Fluoreszenzstrahlung (von der Streustrahlung können wir im folgenden absehen). Für das Zustandekommen beider Arten von Sekundärstrahlung hat die Theorie sich ziemlich bestimmte Vorstellungen gebildet, welche sich nach vielen Richtungen hin ausgezeichnet bewährt haben (Kossel). Auch von der experimentellen Seite her ist das Problem des Zusammenhangs zwischen den Intensitäten der Primär- und Sekundärstrahlen mehrfach in Angriff genommen, wenn auch leider gerade die neueren exakten Methoden noch nicht darauf angewandt sind. Es entsteht daher die Aufgabe, an Hand der experimentellen Ergebnisse die Energiebilanz:

absorbierte Primärenergie = Elektronen- + Fluoreszenzenergie

aufzustellen und mit der Theorie zu vergleichen. Es ist bisher wenig beachtet worden, daß eine solche Aufstellung bereits vor einiger Zeit von Barkla[1]) gemacht worden ist, mit dem höchst merkwürdigen Resultat, daß die Annahme der quantenhaften Energieabsorption, welche den neueren Vorstellungen stets zugrunde liegt, nicht mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sein soll. Später zwar hat Richardson[2]) einen Ausweg aus dieser Diskrepanz gewiesen, jedoch unter Annahmen, welche sich nur schwer in die bewährten Kosselschen Vorstellungen einfügen lassen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß ein erst seit kurzem bekanntes Phänomen, nämlich die „innere Absorption" der Fluoreszenzstrahlung den Schlüssel zur Aufklärung dieser Sachlage gibt.

Wir betrachten etwa die K-Absorption, d. h. den Teil der Gesamtabsorption, welcher durch Auslösung von Elektronen aus der K-Schale der absorbierenden Atome entsteht; diese setzt bekanntlich ein, sobald die Schwingungszahl ν der Primärstrahlen die „K-Absorptionsgrenze" ν_k überschreitet; der Elementarakt dieser Absorption besteht darin, daß ein primäres „Strahlungsquant" von der Energie $h\nu$ aus dem Primärbündel ausscheidet; dafür tritt ein sekundäres Elektron auf, welches nach der Einsteinschen photoelektrischen Gleichung die Energie $h(\nu - \nu_k)$ hat, während der Rest $h\nu_k$ der absorbierten Energie als Fluoreszenzstrahlung ausgestrahlt wird:

$$h\nu = h(\nu - \nu_k) + h\nu_k.$$

Daß die Fluoreszenzstrahlung im allgemeinen aus mehreren Teilstrahlungen von sehr verschiedener Wellenlänge besteht, ist fürs erste ohne Bedeutung. Man sieht, daß die Bruchteile p_e und p_f, nach welchen sich die absorbierte Energie auf die Elektronen bzw. die Fluoreszenzstrahlung verteilt, sowohl von ν als von ν_k abhängen, nämlich:

---

1) Bakerian Lecture, Phil. Trans. 217, 315, 1918.
2) Proc. Roy. Soc. 94, 269, 1918.

$$p_e = \frac{h(\nu - \nu_k)}{h\nu} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}$$

$$p_f = \frac{h\nu_k}{h\nu} = \frac{\lambda}{\lambda_k};$$

dabei bezeichnen $\lambda = c/\nu$ und $\lambda_k = c/\nu_k$ die ν und ν_k entsprechenden Wellenlängen. Diese Verhältnisse, welche also vom theoretischen Standpunkte zunächst zu erwarten wären, sind im nachstehenden Diagramm (Fig. 1) darge-

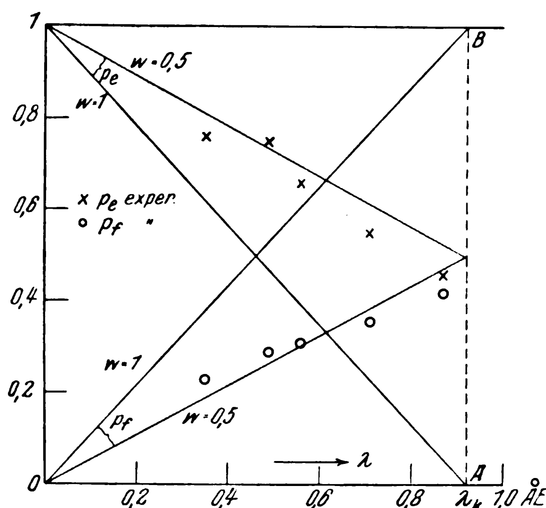


Fig. 1 (Brom).

stellt; die Geraden $1A$ und OB geben den soeben berechneten Verlauf von p_e bzw. p_f als Funktion der Primärwellenlänge λ wieder. Die Beobachtungspunkte für Brom sind nach Barkla ebenfalls eingezeichnet, und man sieht, daß sie in der Tat mit dem theoretischen Verlauf nicht vereinbar sind.

Nun haben vor kurzem L. Meitner[1]) u. a. aus der Geschwindigkeit und Intensität der homogenen β-Strahlengruppen den Schluß gezogen, daß eine Strahlung, welche im Inneren eines Atoms entsteht, sich insofern anormal verhält, als sie besonders leicht im Mutteratom reabsorbiert wird unter Auslösung eines Elektrons aus dessen Elektronenhülle; erst wenn die Strahlung das Mutteratom verlassen hat, tritt der normale Absorptionskoeffizient in Kraft. Nach Auger[2]), welcher diese Erscheinung der „inneren Absorption" für die Fluoreszenzstrahlung besonders überzeugend nach der Wilsonschen Nebelmethode nachgewiesen hat, soll sie bei leichtatomigen Elementen sogar die Regel bilden. Dies zwingt uns nun, die obige Energiegleichung etwas zu modifizieren. Bezeichnet w den Bruchteil der Fluoreszenzstrahlung, welcher das Mutteratom wirklich verläßt, also $1 - w$ den Bruchteil, welcher durch innere Absorption sofort wieder in Elektronenstrahlung umgesetzt wird, so müssen wir jetzt schreiben:

$$h\nu = h(\nu - w\nu_k) + wh\nu_k.$$

Die Größe w wird eine Atomkonstante sein, also unabhängig von ν. Damit wird nun:

$$p_e = 1 - w\lambda/\lambda_k; \quad p_f = w\lambda/\lambda_k.$$

Nehmen wir für Brom $w = 0{,}5$ an, so erhalten wir in unserm Diagramm zwei Gerade, welche wohl innerhalb der Meßfehlergrenze durch die Beobachtungspunkte gehen. Wir können daraus schließen, daß beim Brom die innere Absorption der Fluoreszenzstrahlung etwa 50 Proz. beträgt. Weiter können wir aus Barklas Angaben (vgl. Fig. 4 a. a. O.) entnehmen, daß die innere Absorption mit abnehmender Ordnungszahl steigt, so daß sie beim Chrom 75—80 Proz. ausmacht. Hierin besteht wieder qualitative Übereinstimmung mit den direkten Ergebnissen von Auger.

Freilich dürfte aus mehrfachen Gründen damit zu rechnen sein, daß die von Barkla be-

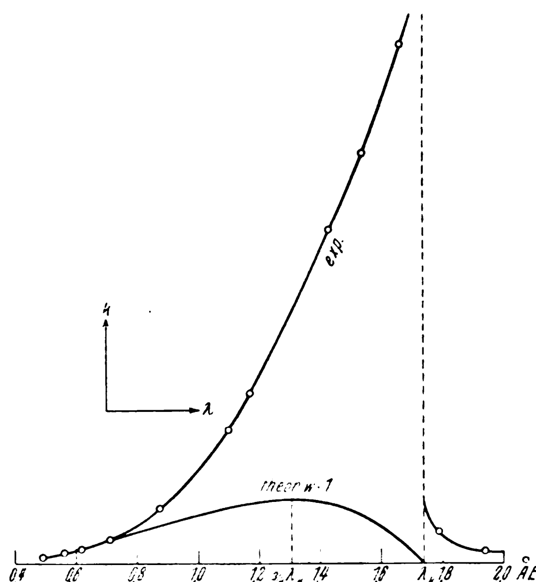


Fig. 2 (Eisen).
Beide Kurven sind in willkürlichem Maßstab gezeichnet.

nutzten Messungen den Effekt nicht ganz rein darstellen, z. B. ist wahrscheinlich die sehr weiche Fluoreszenzstrahlung, welche den höheren Energieniveaus im Atom ihren Ursprung verdankt, bei der Messung den Elektronenstrahlen zugezählt worden; auch sind die „experimentellen" Werte durch ziemlich weite Extrapolationen gewonnen worden; doch wird jedenfalls qualitativ die hier gegebene Deutung zutreffen. Auch

1) L. Meitner, Zeitschr. f. Phys. 17, 60, 1923.
2) P. Auger, C. R. 180, 65, 1925.

ältere Versuche von Sadler[1]) stützen diese Ansicht. Sadler bestimmte einen Koeffizienten k, welcher angeben soll, welcher Bruchteil der Primärenergie in einer Schicht von bestimmter, sehr kleiner Dicke in Elektronenstrahlung umgesetzt wird. Theoretisch hängt dieser Koeffizient k in sehr einfacher Weise mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten τ zusammen. Es ist nämlich in unserer Bezeichnung:

$$k = \tau \cdot p_e.$$

Da nun erfahrungsgemäß τ sehr nahe proportional λ^3 ist, so folgt:

$$k \text{ prop. } \lambda^3(1 - w\lambda/\lambda_k).$$

1) Phil. Mag. **19**, 337, 1910; **22**, 447, 1911.

Nimmt man zunächst wieder $w = 1$ an, sieht also von der inneren Absorption der Fluoreszenzstrahlung ganz ab, so wird der Zusammenhang zwischen k und λ durch eine Kurve dargestellt, welche bei $\lambda = \frac{3}{4}\lambda_k$ ein Maximum hat (Fig. 2). Die experimentellen Kurven Sadlers für Eisen und Kupfer lassen dieses Maximum vollkommen vermissen. Es genügt jedoch, $w < \frac{3}{4}$ anzunehmen, d. h. mindestens 25 Proz. innere Absorption, damit das theoretische Maximum jenseits der Absorptionsgrenze zu liegen kommt, wo die K-Absorption überhaupt aufhört.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, den 9. Mai 1925.

(Eingegangen 12. Mai 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Der gegenwärtige Stand der Theorie des Glimmstroms. II, ein Nachtrag.

Von Ragnar Holm.

Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen meines ersten Berichtes mit der obigen Überschrift[1]) vor etwa $^3/_4$ Jahren erfuhr die Glimmstromtheorie durch neue Veröffentlichungen einige naheliegende Verbesserungen. Damit der Bericht für den Zeitpunkt charakteristisch und zuverläßlich wird, wird er mit diesem Nachtrag versehen, der die erwähnten Ergänzungen und dazu noch einige Berichtigungen bringt. Obwohl also eine vollständige Berücksichtigung der nach dem Ber. I (bis jetzt, April 1925) erschienenen bezüglichen Literatur eigentlich nicht beabsichtigt war, hoffe ich doch das allermeiste davon wenigstens erwähnt zu haben.

Die folgenden Bemerkungen sind geordnet als Zusätze zu den vermerkten Paragraphen des Ber. I.

Zu § 2. Beweglichkeit und Bildung von Ionen. Hertz, 250, hat seine Formeln für die Bewegung der Elektronen durch die Berücksichtigung der keineswegs vernachlässigbaren Diffusion ergänzt. Wahlin, 275, mißt einige intermediäre Ionengeschwindigkeiten und diskutiert das Alter der betreffenden positiven Ionen. Mohler, 263, findet negative Ionen in gewissen Gasen nur bei hohem Druck, wo die freigemachten Elektronen Gelegenheit gehabt haben, ein gewisses Alter zu erreichen. Das Auftreten von H^+, H_2^+ und H_3^+ nach Elektronenstoß in H_2 wird von Smyth, 270, studiert. Barton, 232, macht eine ähnliche Untersuchung mit Ar. Eriksson, 240, mißt einige Ionenbeweglichkeiten und bestätigt die Befunde der Alterung der Ionen, über die im Ber. I berichtet wurde.

Die Hypothese des Festhauens von Elektronen scheint entbehrlich zu sein, vgl. Bem. zu § 20.

Zu § 3. Ionisierung und Anregung. Die Tabelle (3a) braucht eine Korrektion, um zeitgemäß zu werden. Es müßte da, nach einer Mitteilung von J. Franck, stehen:

Gas	Spannung, Volt	
H_2	10—11	Anregung des Moleküls,
	16,5	Ionisation des Moleküls ohne Dissoziation,
	17—18	Dissoziation + Ionisation?

Außerdem dürfte, nach Messungen von Mackay, 261, zu beurteilen, in N_2 16,3 Volt und nicht auch 8,4 Volt Ionisationsspannung sein.

Compton und van Voorhis, 237, untersuchen die Ionisationswahrscheinlichkeit von ionisationsfähigen Elektronen. Sie finden Übereinstimmung mit den in § 3 erwähnten Untersuchungen der Lenardschule. Derartige Daten für Luft und auch Daten über die totale Ionisation in Luft seitens verschieden geschwinder Elektronen (bis 2200 Volt) werden von Anslow, 231, gegeben. Gewisse besonders wirksame Geschwindigkeiten werden von ihm in Be-

1) R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**, 497, 1924. Diese Abhandlung wird im Folgenden mit Ber. I bezeichnet. Die Numerierung ihrer Literaturhinweise wird hier fortgesetzt. Dortige Bezeichnungen werden hier ohne neue Erklärung benutzt.

ziehung gestellt zu nach Bohrs Theorie kritischen Spannungen. Die totale Ionisation als Funktion von der Spannung ist in guter Übereinstimmung mit der von Fowler, 242, korrigierten Bohrschen Theorie. Bei Spannungen über 125 Volt steigt die totale Ionisation nur langsam weiter. Mayers unwahrscheinliches Resultat, daß sie sogar sinkt, wird damit berichtigt.

Zu § 4. Befreiung von Elektronen aus Metallen mittels Kanalstrahlenstoßes. Dällenbach, Gerecke und Stoll, 238, finden, daß *Hg*-Ionen, welche mit Geschwindigkeiten bis zu 3000 Volt auf eine Eisenfläche aufprallen, aus dieser keinen Elektronenstrom oder jedenfalls weniger als 1 Proz. des Ionenstromes auslösen. v. Issendorff, 255, dagegen schließt auf Grund seiner energetischen Messungen auf 10proz. Ausbeute schon bei 300 Volt. Vgl. Nachtr. zu § 7.

Zu § 5. Ähnlichkeitsgesetze, Bezeichnungen. Eine Bemerkung mit Bezug auf die Ähnlichkeitsgesetze wird am Ende des Nachtrags zu § 20 gemacht. Darauf wird hingewiesen. Sonst sei hier vor allen Dingen ein Rechenfehler des Ber. I berichtigt. Leider sind nämlich die in der Tabelle (5d) angegebenen λ-Werte ebenso wie auf sie bezogene Zahlen einiger anderen Tabellen infolge eines Rechenfehlers falsch.

Es handelt sich um eine molekularkinetische Berechnung der freien Weglänge des gegenüber den Molekülen geschwinden Elektrons, und zwar nach dem von J. J. Thomson angegebenen Prinzip; siehe Thomson-Marx, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, Leipzig 1906, S. 468. Wir gehen aus von den Molekulargrößen, welche in Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Auflage, 1923, angegeben sind. Wenn L die molekulare freie Weglänge bei 760 mm und 0°, λ die freie Weglänge des Elektrons bei 1 mm und T^0 abs. und C die Sutherlandsche Konstante[1]) der Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten bedeuten, so müßte sein

$$\lambda = 4\sqrt{2}\cdot L\cdot\left(1+\frac{C}{273}\right)\cdot 760\,\frac{T}{273}\cdot \qquad (5e)$$

Der Sutherlandsche Faktor in dieser Formel stammt daher, daß λ nicht wie L wegen der gegenseitigen Attraktion der Moleküle reduziert zu werden braucht. Durch die gemachte Multiplikation wird λ von dem im Nenner des L enthaltenen Sutherlandfaktor befreit.

Nun ist allerdings, wie Günther-Schulze, 246, betont, auch das nach (5e) berechnete λ ein Notbehelf, bis man vollständigere Angaben der (nach Art der von Ramsauer u. a. gemessenen) wirklichen freien Weglängen der Elektronen bekommt. Minkowski und Sponer, 262, berichten übersichtlich über die Messungen solcher Weglängen. Sie benutzen eine von Ramsauer entliehene Figur, wo einige gaskinetische Molekularquerschnitte vermerkt sind, welche durch Multiplikation mit 1,2 auf die neuen Landolt-Börnstein-Werte reduziert werden können.

1) Vgl. J. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 136 u. 137. Leipzig 1919.

Die folgende Tabelle enthält nach (5e) für 1 mm und 30° C, d. h. $T = 303$ berechnete λ in Zentimetern gemessen.

Berichtigte Tabelle (5d).

Gas	H_2	N_2	O_2	He	Ne	Ar
λ	0,0698	0,0406	0,0464	0,1100	0,0727	0,0493

Auf diese Werte reduziert, ändern sich die Tabellen (11b), (11c), (18a) und (18g) und die Formeln (18e) und (18f) des Ber. I so wie folgt:

Berichtigte Tabelle (11b).

Beobachter	Kathodenmetall	Gas	$j_n \lambda^2$
S. C.	Al	H_2	0,0415
N.	"	N_2	0,023
N.	"	O_2	0,092
C.	Stahl	H_2	0,029
N.	"	O_2	0,065
C.	Zn	H_2	0,033
N.	"	O_2	0,063
C.	Pt	H_2	0,0265

Berichtigte Tabelle (11c).

Gas	H_2	N_2	O_2	He	Ne	Ar
$j_n\lambda^2$	0,044	0,063	0,120	0,013	0,010	0,034

Berichtigte Tabelle (18a).

Gas	Ar	He	Ne	N_2	H_2	O_2
g_∞	0,051	0,087	0,036	0,132	0,155	0,61

Berichtigte Formel (18e).

$$g_0 = 1{,}14 + 0{,}0635\left[\frac{1}{1-e^{-\alpha}} - 1\right],$$

wo

$$\alpha = \frac{\mathfrak{p}}{4} = 0{,}01246\,\frac{R}{\lambda}\cdot$$

Berichtigte Formel (18f).

$$g = g_0 - 0{,}16 \log \frac{j}{j_0}\cdot$$

Die berichtigte Tabelle (18g) entsteht, wenn in (18g) des Ber. I alle g- und g_0-Werte mit 1,6 multipliziert werden.

Zu § 6. Townsendsche Entladungsform. Beginn der selbständigen Entladung. Es wurden im Ber. I drei Haupttypen der Verzögerung definiert. Bekanntlich sind diese nicht streng reproduzibel, sondern zeigen

den Einfluß einer Zufallserscheinung. Man vermutet, daß diese darin besteht, daß gewisse zeitlich dispergierte, voneinander recht unabhängige Umstände — wie z. B. das Vorhandensein von freien Elektronen, gelungene Stöße mit Ionisierungsgeschwindigkeit seitens Elektronen und Ionen usw. — bei der Zündung zusammenwirken müssen. Die Trennung dieses statistischen Teils von den übrigen Verzügen hat wohl Campbell, 32, zuerst klar ausgesprochen. Neuerdings ist es Zuber, 277, gelungen, den statistischen Teil der Verzögerung fast rein zu züchten. Es war dabei erforderlich, schon Townsend-Stromstöße zu registrieren. Dies gelingt Zuber wie auch Seeliger, 268, indem er ein Verstärkerrohr als Relais braucht. M. v. Laue, 258, hat ausgerechnet, wie die Verzögerungszeiten nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt sein müssen. Zuber zeigt, daß die betreffende Verteilung vorhanden ist, und bestimmt die mittlere statistische Verzögerungszeit für seine Anordnung. Diese dürfte für eine weitere theoretische Behandlung sehr wertvoll werden können. Sie war in trockener Luft größer als in feuchter und wurde durch Bestrahlung vermindert.

Wenn die Elektrodenspannung bei der Zündung sich so schnell ändert, daß sie merkliche Differenzen innerhalb der betreffenden Verzugszeit durchläuft, so nennen sie Seeliger und Mauz, 268, Gleitspannung. Bei der Verwendung von Gleitspannungen rutscht die Zündspannung über den normalen Betrag hinauf, wie Seeliger und Mauz experimentell bestätigen; vgl. Beob. von Swyngedauw, Graetz III, S. 133. Den die Neuzündung fördernden Einfluß von Restionen bei schneller Funkenfolge demonstrieren sowohl Zuber wie Seeliger und Mauz.

P. O. Pedersen hat seine Untersuchung, 139, weiter geführt, 264, und verspricht außerdem einen theoretischen Abschluß. Trotzdem seine Versuchsbedingungen nicht streng definiert sind (Elektrodenspannung bedeutend größer als die kleinste Funkenspannung, aber sonst unbestimmt; gewisse Funken in Röhren, deren Wände einen schwer bestimmbaren Einfluß haben müssen), sind seine Versuche sehr instruktiv und anregend. Er dürfte immer Funken mit einem ausgebildeten Kathodenfall gehabt haben. Darauf beruht, daß der Verzug sehr von dem Feld an der Kathode und von deren Oberflächenbeschaffenheit abhängig war. Wenn die Kathode in einen Rahmen etwas eingezogen wurde, vergrößerte sich der Verzug. Gewisse andere Beobachtungen möchte ich so deuten[1], daß seine Funkenbahn bei der sehr schnell angleitenden Elektrodenspannung gleichzeitig eine negative Ansatzstelle mit Kathodenfall und andere Ionisationsteilstrecken ausgebildet hat, welche sich schließlich zu einer Bahn vereint haben. Die verschiedenen ursprünglichen Ionisationsteilstrecken treten in den Photographien etwas gegeneinander verschoben auf, so daß die Bahn zackig aussieht. Die negative Ansatzstelle findet sich meistens nicht da, wo das Feld zuerst am kräftigsten wurde, sondern wo sie vermutlich dynamische Optimumbedingungen vorgefunden hat (vgl. die Erwähnung von Pedersens Abh. 139 in Ber. I, § 22). Die Funkenbahn läuft oft ein Stück der Kathodenoberfläche entlang, wo sie wohl bei ihrer Ausbildung eine behilfliche Ionisation vorgefunden hat. Die Gleichung $\tau = \text{const.}\, a^2$ gilt, wie im Ber. I gesagt, nur für kleines a. Bei großem a fand Pedersen, daß bei bestimmter (mittlerer) Feldstärke τ von a fast unabhängig war.

Die Schilderung der Vorgänge, gerade bevor der eigentliche Glimmstrom zündet, bedarf einer Ergänzung und einer Berichtigung. Im Ber. I ist die Auffassung vertreten, daß die auf Anregung von G. Mie von Reiche und Oelkers untersuchten und beschriebenen Phänomene von den vorgeschalteten Widerständen abhängig waren. Das ist in Wirklichkeit nicht der Fall gewesen. Reiche hat, wie mir mitgeteilt wurde, dieselben Erscheinungen auch ganz ohne vorgeschaltete Widerstände gehabt.

Oelkers beobachtet im Stromdichtegebiet 10^{-11} bis $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bei 7,4 mm Druck. Holm und Störmer, 253, veröffentlichen Beobachtungen an Wechselkorona mit Stromdichten bis zu etwa $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm² bei 760 mm, d. h., auf Oelkers Druck reduziert, etwa $2 \cdot 10^{-8}$ A/cm². Erst oberhalb 10^{-5} A/cm² fand Oelkers einen Glimmstromcharakter der Entladung. Die Koronaströme können also, wie es Holm, 252, annimmt, noch wesentlich im Gebiet der Townsendschen Ströme liegen.

Durch das ganze Stromgebiet 10^{-11} bis etwa $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² hindurch machen sich eigentümliche Instabilitäten des Stromes merkbar, welche die beiden Mie-Schüler durch abwechselnde Bildung und Zerfall elektrischer Doppelschichten auf der Kathode zu deuten versuchen. Nach Oelkers setzen schwache Ströme die Doppelschichten herab, während stärkere Ströme sie vergrößern. Wie dies nun geschieht und wo die Schichten auf Oelkers reinen Kathoden ihren Sitz haben, ist unklar. Ebenso ist es unklar, wie bei Reiches Versuchen ohne Vorschaltwiderstand die Strombegrenzung nach oben geschah, da, was Spannung und Vorschaltwiderstand betrifft, doch die Möglichkeit der Strom-

1) Pedersen schildert das Phänomen so einleuchtend, daß er vermutlich meine davon suggerierte theoretische Anschauung selbst vertritt.

entwicklung bis zum Lichtbogen existiert. Es scheint als ob die Elektrodenflächen zuerst durch eine Entladungsart, welche etwas höhere Spannung braucht als der Townsendsche Strom, bearbeitet werden müssen, um Ansatzbasen für den richtigen Glimmstrom oder Lichtbogen darbieten zu können.

Wir stehen hier vor Unklarheiten, über die vielleicht nur eine neue Theorie der elektrischen Leitung der Metalle helfen kann. Ansätze zu einer solchen Theorie gibt Janitzky, 256.

Der Cassiot-Hittorfsche intermittierende Glimmstrom ist eine ganz andere Erscheinung als die instabile Entladung von Reiche-Oelkers. Ersterer wurde zuletzt von H. Geffcken[1]) untersucht, 243, wo weitere Literaturhinweise gegeben werden. Der intermittierende Glimmstrom ist ein Schwingungsvorgang zweiter Art, um eine von H. Th. Simon stammende Bezeichnung zu benutzen, vgl. Herweg, 251. Er beruht auf der Mitwirkung der (eventuell durch Zusatzkondensatoren vergrößerten) Kapazität der Elektroden, arbeitet im Gebiet der aufsteigenden Charakteristik des richtigen Glimmstroms, verlangt eine Dauerstrombegrenzung J_0 innerhalb des Gebietes der fallenden Charakteristik und verläuft folgendermaßen: Der Strom zündet mit Hilfe der Kapazitätsladung bei $J > J_0$. In dem Maße, wie die Kapazität sich durch ihn entladet, sinkt dann der Strom, während gleichzeitig die Elektrodenspannung an der (manchmal annähernd statischen) Charakteristik hinabgleitet. Da nun J_0 kleiner ist als das J des tiefsten V-Punktes der benutzten dynamischen Charakteristik, so erlischt die Entladung in diesem letzten Punkte, d. h. in der Nähe des tiefsten V-Punktes der statischen Charakteristik. In der folgenden Pause laden sich die Kapazitäten wieder, eine neue Zündung findet statt, usw. Geffcken begrenzt den Strom durch ein vorgeschaltetes Ventilrohr mit Glühkathode und legt die Spannung ohne sonstigen Vorschaltwiderstand an. Da er außerdem es so einrichtet, daß er nur Scheitelspannungen, d. h. bei intermittenter Entladung die Zündspannungen mißt, so gelingt es ihm eine Zündcharakteristik aufzunehmen. Diese gilt natürlich nur für den intermittierenden Vorgang und ist abhängig von der Menge der zwischen den einzelnen Zündungen noch bleibenden Restionen. Geffcken appliziert die oben skizzierte Hittorf-Kaufmann-Righische Theorie und findet die Erscheinung dadurch zur Genüge erklärlich.

Zu § 7. Pseudohochvakuum. Die erwähnte Untersuchung von Janitzky, 256, gilt zunächst für das Pseudohochvakuum. Seine frühere Beobachtung, daß ganz entgaste Anoden versagen, wird jetzt erweitert. Entgaste Anoden scheinen nicht einmal den von Glühkathoden stammenden Elektronenstrom empfangen zu können. Entgaste Metalle zeigen Widerstandszunahme. Seine Beobachtungen führen ihn zu einer neuen Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen, welche durch die folgende Haupthypothese charakterisiert ist. „Im Metall gelöste Gase (die Mengen scheinen ausreichend zu sein) sind dissoziiert, und zwar in positiven Ionen und Elektronen, welche wesentlich für die Leitung verantwortlich sind.“ Vielleicht braucht man sich von der bisherigen Theorie doch nicht so weit zu entfernen, sondern kann sich mit der Annahme begnügen, daß im Metall enthaltene Gasmoleküle oder Ionen erforderlich sind, um Elektronen für den inneren Leitungsverlauf (etwa nach Höjendahl, 254) von außen aufzufangen. Es scheint mir sogar wahrscheinlich, daß die Entgasung ein Begleitphänomen ist, während die Hauptsache eine Schaffung elektrisch empfänglicher Oberflächenatome ist. Ohne die Begründung näher auszuführen, möchte ich mit den bisherigen Bemerkungen zu § 6 und 7 zusammenstellen: Kirchners, 257, Vorstellung elektrisch freier Oberflächenatome; Stolts Angriff gegen die Autothermtheorie des Lichtbogens (vgl. Ber. I § 16 und 23 und Nachtr. zu § 15 und 16); die Diskrepanzen zwischen den in § 4 erwähnten Untersuchungen und die besonders abweichenden Resultate von S. Ratner, 146 (vgl. Ber. I § 10), und Dällenbach, Gerecke und Stoll, 238 (vgl. Nachtr. zu § 4).

In dem Stadium, während das Ionisationsgebiet der einsetzenden Entladung von der Kathode noch hinausgeleitet, schiebt es vor sich Elektronen. Wenn diese auf eine schlecht leitende Wand treffen, so bilden sie da eine Ladung, welche die Entladung abweist, so daß diese im Innern des Gases ihre Bahn weiter ausbildet. Günther-Schulze, 246, überschätzt m. E. diese Wirkung der gebremsten Elektronen, wenn er meint, daß sie sogar die Entladung löschen, insofern sie nicht dank der Leitfähigkeit der Wand abgeführt werden. Nach ihm sollte das Pseudohochvakuum eintreten, wenn die Wand ganz nichtleitend geworden ist. Gegen diese Vorstellung spricht auch, daß die Halbwertzeiten der auf Glasflächen haftenden Ladungen gar nicht so klein sind wie zu Günther-Schulzes Erklärung des Pseudohochvakuums ($< 10^{-8}$ sec) erforderlich wäre.

Zu § 8. Messungen des Kathodenfalles der haploplagen Glimmentladung. Gehlhoff (Graetz, III, S. 852) führt als eine Verteidigung seiner Definition des Kathodenfalles

1) Herrn Dr. Geffcken danke ich für eine klärende persönliche Mitteilung.

an, daß sie den Kathodenfall vom Druck unabhängig zu machen scheint. Daß die Skinnersche Definition in dieser Hinsicht bei der Benutzung der einwandfreien Langmuirschen Sondenmethode unterlegen wäre, dürfte aber nicht bewiesen sein. Hoffentlich achten künftige Beobachter auf die eventuelle Druckabhängigkeit des Kathodenfalles.

Zu § 10. Sonstige Beobachtungen am Kathodenfall. Günther-Schulze, 244, ergänzt seine erwähnten Messungen des Kathodenfalles (des j_n und des D) an Gasgemischen durch die Untersuchung einer Anzahl Kombinationen chemisch nicht miteinander reagierender Gase. Die theoretische Deutung der Resultate soll später erfolgen.

Wehnelt und Jachan, 276, veröffentlichen Jachans, 104, schon erwähnte Untersuchungen mit einigen Erweiterungen. Der Hilfsstrom kann die Kathode als Stromlieferant ganz entlasten.

G. P. Thomson, 273, beobachtet Entladungen mit sehr hohen Kathodenfällen (bis 30000 Volt). Die Kanalstrahlen haben scharfe obere Geschwindigkeiten, welche vom Kathodenmaterial bei diesen hohen Spannungen keine merkliche Abhängigkeit zeigen.

Zu § 11. Die Stromdichte an der Kathode. Die Tabellen (11b und 11c) sind im Nachtrag zu § 5 berichtigt. Einige neue Messungen von Günther-Schulze, 244, liegen vor.

Zu § 13. Bestimmungen der Lage des Glimmsaumes. Hier ist ein störender Druckfehler zu korrigieren. Es sollte stehen: Die Formel (13a) gilt nur, „solange der Kathodenfall recht viel größer als normal" ist. Statt „recht" wurde gedruckt „nicht".

Günther-Schulze, 245, mißt zwei neue den Ähnlichkeitsgesetzen gehorchende, charakteristische Abstände bei der Glimmentladung, nämlich: 1. Den scharf begrenzten Abstand, A, von der Kathode, in welchem beim Nähern der Anode die anodische Glimmhaut verschwindet. Das Verhältnis $\frac{A}{D}$ ist bei etwa normalem Kathodenfall von der Größenordnung 5 bis 10, bei Ar allerdings mehreremal größer; 2. Den Abstand zwischen zwei parallel geschalteten Kathoden, in welchem die kathodischen Entladungsteile beginnen sich so gegenseitig zu beeinflussen, daß die Stromstärke steigt. Dieser Abstand ist weniger scharf definiert als A, sonst etwa von derselben Größe, vorausgesetzt, daß beide bei demselben Kathodenfall gemessen werden.

Schließlich werde ich an dieser Stelle etwas ausführlicher eine eben erschienene Abhandlung von Seeliger und Lindow, 269, referieren. Diese Herren messen teils spektro-photographisch, teils direkt visuell-spektrophotometrisch, wie die Intensität einzelner Spektrallinien längs der negativen Gebilde der Glimmentladung verteilt ist. Ihre Arbeit bildet eine Fortsetzung und eine Erweiterung mehrerer früheren im Ber. I, § 3 und 15, erwähnten Untersuchungen von Seeliger und seinen Schülern. Durch den Gebrauch einer gekühlten Kathode wird erreicht, daß Temperaturkorrektionen der Gasdichte praktisch wegfallen. Die Struktur der Intensitätskurve am Glimmsaum wird deutlicher als zuvor und jetzt quantitativ bestimmt. Wenn man die Lage des Intensitätsmaximums einer Linie als ihren Glimmsaum bezeichnet, so lauten einige jetzt bekräftigte Resultate der Seeliger-Schule folgendermaßen: Die Säume der verschiedenen Linien haben bis zu 100 Proz. verschiedene Abstände von der Kathode. Der spezifische Intensitätsgradient an der Kathodenseite des Saumes ist im allgemeinen größer, je niedriger das Anregungspotential der betreffenden Linie ist. Der „physiologische Glimmsaum" ist das Resultat einer Summation im Auge. Seine Lage verändert sich manchmal beträchtlich, wenn man die Entladung durch farbige Gläser betrachtet.

Die theoretisch interessante Frage der Saumschärfe bleibt immer noch aktuell. Ob die außerordentliche Schärfe des Sauerstoffsaumes von linienreichen Bandenspektren oder eventuell von kontinuierlichen Spektren herrührt, konnte nicht entschieden werden, da nur an verhältnismäßig kräftigen Linien photometriert werden konnte.

Seeliger und Lindow verfolgen die Intensitäten auch ein Stück in das negative Glimmlicht hinein, doch wohl kaum über das Gebiet hinaus, wo immer noch die sekundäre Ionisation und eine starke Diffusion aus dem hellsten Saume die direkte Wirkung der primären Elektronen verwischt. Der weitere Verlauf des Glimmlichts zeigt nach Holm, 88, Trägheitseigenschaften, welche von der Trägheit der primären Elektronen zeugen. Das Glimmlicht schießt z. B. an einem die Anode enthaltenden Stutzen vorbei. Besonders die von der Kathode entfernteren Teile des Glimmlichts zeugen von einer Reichweite der primären Kathodenstrahlen, welche mit den Absorptionsmessungen der Lenardschule (welche bedeutend kürzere Reichweiten angibt) nicht verträglich sind. Seeliger und Lindow finden allerdings schon innerhalb des von ihnen untersuchten Gebietes so sanft verlaufende Intensitätsabnahmen, daß sie nur mit Hilfe von neuen Hypothesen den Konflikt mit der Lenardschule vermeiden können.

Unter den qualitativen Befunden von Seeliger und Lindow ist bemerkenswert, daß sie durch Vergleiche mit dem Spektrum der Kanalstrahlen die allerdings geläufige Ansicht bekräftigen, daß das Leuchten der „ersten Kathodenschicht" von den Kationen erzeugt wird.

Zu § 15 und 16. Die Theorie der kathodischen Entladungsteile. Nicht nur die Anode (vgl. Nachtr. zu § 7), sondern auch die Kathode muß nach Janitzky, 256, Gas enthalten, um dienstfähig zu sein. Sie verträgt aber eine weitere Entgasung als die Anode, ehe sie versagt. Eine Revision oder Vertiefung unserer Vorstellung davon, wie die primären Elektronen aus der Kathode befreit werden, scheint erforderlich. Der neuen Theorie stellt sich auch die Aufgabe, die Wirkung der kalten Kathode im Garbarini-Stolt-Bogen und die Diskrepanzen zwischen den Resultaten von Baerwald, Cheney, Ratner, v. Issendorff und Dällenbach über die Elektronenbefreiung bei Kationenbombardements (vgl. Nachtr. zu § 7) zu erklären. Stolt, 271 (vergl. Ber. I, § 16 und 23) behauptet nämlich gegen Günther-Schulze sehr überzeugend seine Meinung, daß eine zur glühelektrischen Hervorbringung von Elektronen aus der Kathode genügend hohe Temperatur des Kathodenflecks in seinem Bogen nicht vorliegt. Er vermutet, daß das Vorhandensein des Kathodenmetalldampfes in der Gasschicht, die der Kathode am nächsten liegt, eine notwendige Bedingung des Lichtbogens ist.

Eine Beobachtung der Herren Dällenbach, Gerecke und Stoll, 238, wurde im Nachtr. zu § 4 und hier oben erwähnt, eine andere sei an dieser Stelle notiert. Diese Herren beobachten die kleinen Szintillationen, welche auf einer nicht ganz reinen Kathodenfläche im Glimmstrom sichtbar werden. Sie betrachten diese als Zündversuche von Lichtbögen. Sie finden, daß die Szintillationen von gewissen fremden Substanzflecken ausgehen (etwa dieselben Substanzen, welche nach Dubois, 49, den Kathodenfall erniedrigen).

Eine Schwierigkeit der Theorie bildet immer noch der normale Kathodenfall. Um eine gewisse Anschaulichkeit zu gewinnen, möge nun der Ausdruck: „Die Aufgabe des Kathodenfalls" gebraucht werden. Im Ber. I, § 16 wurde hervorgehoben, daß im Lichtbogen der Kathodenfall die Aufgabe zu haben scheint, die Ionisation (eventuell mehrstufig) seitens der Primärelektronen zu ermöglichen, während der Bedarf an Kationenenergie gleichzeitig immer längst gedeckt wird, wenn bloß die Stromdichte genügend groß ist. Nach der Theorie von Holm, 87, ist im Falle des Glimmstroms die Lage gewissermaßen umgekehrt. Da besorgen meistens die Elektronen eine reichlich überschüssige Ionisation in der Kanalstrahlenquelle. Das Feld stellt sich so ein, daß aus dieser Quelle die zur Befreiung der Primärelektronen erforderliche Kationenanzahl nach der Kathode gezogen wird, während schließlich die Stromdichte sich danach richtet, daß sie die erforderlichen Raumladungen ermöglichen muß.

Es ist nun naheliegend zu vermuten, daß der normale Kathodenfall dann entsteht, wenn die Ionisation in der Kanalstrahlenquelle so knapp geworden ist, daß fast deren ganze Kationenproduktion für das Bombardement der Kathode erforderlich wird. Diese Erklärung hat Holm, 87, versucht. Er findet aber für sie die folgende Schwierigkeit: Der normale Kathodenfall zeigt sich merkwürdig wenig davon abhängig, wie viele Stöße die Kationen im Dunkelraum erfahren. Diese Zahl konnte nämlich durch magnetische Beeinflussung stark variiert werden, ohne daß der normale Kathodenfall sich sehr merklich änderte. Holm nahm darum an, daß die Fähigkeit eines Kations Elektronen aus dem Metall zu lösen, fast unabhängig von der Geschwindigkeit ist, wenn diese nur oberhalb einer gewissen Grenze liegt. Nach Ber. I § 4 scheint diese Annahme nicht berechtigt zu sein. Zwar spielen die größte Rolle die wenigen Stöße in dem stärksten Teil des Feldes direkt an der Kathode, deren Zahl im Magnetfeld sich vielleicht wenig ändert; außerdem ist es wahrscheinlich, daß die Kationen Moleküle durchschießen können; immerhin halte ich dies alles für sehr mangelhaft geklärt und möchte ein weiteres Studium des normalen Kathodenfalles, besonders in dessen Abhängigkeit von Magnetfeldern und von der Form der Kathode empfehlen.

Der Reichtum an Elektronen in der Kanalstrahlenquelle gibt sich nach neuen Beobachtungen von Compton, Turner und Mac Curdy, 236, darin kund, daß der Strom durch den Faraday-Raum schon von diffundierenden Elektronen getragen wird, und zwar sogar gegen eine dort hinderliche Feldrichtung.

Diese Diffusion gegen das Feld hat, wie Compton und Eckart, 235, zeigen, im niedervoltigen Lichtbogen eine ganz überraschende Wirkung. Diese Herren erzeugten einen Argon-Bogen, der mit etwa 6 Volt brannte. Seine Elektrodenspannung war zusammengesetzt aus einem 11,5 voltigen Kathodenfall (11,5 Volt = kleinste Anregungsspannung in *Ar*) und einem etwa 5 voltigen Gegenfeld in dem übrigen (größten) Teil des Bogens. Die Potentialverteilung wurde mit Langmuirs Sondenmethode ausgemessen.

Die sichere Existenz von mit weniger als

Anregungsspannung brennenden, nichtoszillatorischen Bögen wurde schon etwas früher von Bär, 233, festgestellt. Derartig beschaffene Bögen konnten Compton und Eckart, 234, nicht in He, Hg, H_2, N_2 und Duffendack und Huthsteiner, 239, nicht in Phosphordampf erzeugen.

Zu § 17. Der Anodenfall. Schottky und Issendorff, 158, vgl. Issendorff, 255, S. 151 kommen zu dem Schluß, daß eine als Wärme frei werdende Elektronen-Eintrittsarbeit bei der Aufstellung der Wärmebilanz für die Anode von Wichtigkeit ist. Wird diese Eintrittsarbeit von der Wärmewirkung an der Anode abgezogen, so folgt aus früher anders gedeuteten Messungen von Günther-Schulze, 63, und Peters, 141, ein kleinerer Anodenfall als mit Sonden gemessen wurde. Die Resultate solcher Sondenmessungen sind aber, wie zuerst Schenkel und Schottky, 266, dann wohl unabhängig Langmuir, 116, erkannte, falsch. Daß auch bei einem Anodenfall, der kleiner als die Ionisationsspannung ist, eine genügende Ionisation an der Anode stattfinden kann, erklärt Günther-Schulze, 247, indem er einen ausgedehnten Verteilungsbereich der Geschwindigkeiten der anprallenden Elektronen und eine Ionisation nur seitens der schnellsten Elektronen annimmt. Es braucht ja an der Anode nur etwa jedes 500. Elektron zu ionisieren, um die nötige positive Raumladung zu ermöglichen. Günther-Schulze, 247. berechnet auch mit Hilfe eines Kreisprozesses die Ablösearbeit der positiven Ionen aus Metallen und meint, daß deren Umkehrung zur Erwärmung der Kathode beiträgt. Ob nun dies im Stolt-Bogen eine ausschlagende Rolle spielt?

Zu § 18. Der mittlere Weglängegradient des Rumpfes. Die Tabellen (18a) und (18g) und die Formeln (18e) und (18f) werden im Nachtrag zu § 5 korrigiert.

Solche Ladungen in der Strombahn wie diejenigen, welche die Figur (18b) des Ber. I betrifft, richten sich natürlich nach den Potentialdifferenzen und den Entfernungen zu umgebenden Gegenständen. In der Fig. (18b) handelt es sich um eine Säule, welche sich gegen umgebende Gegenstände ebenso stark positiv hält wie etwa gegen den Glimmsaum. Dazu und zum Zwecke der gleichmäßigen Verteilung des Achsengradienten braucht sie die berechneten positiven Ladungen. Die erste Berechnung wurde so ausgeführt, als ob die Ladungen in dem Säulequerschnitt gleichmäßig verteilt wären, obwohl in Wirklichkeit die Ladungen sich selbst mehr oder weniger nach den Wänden treiben vgl. Holm, 86, S. 784 und auch Ber. I). Möglich ist, daß derartige Ladungen recht wesentlich an der Wand kleben, daß dies aber durchaus nicht immer der Fall sein kann, zeigt die Existenz der normalen Säule innerhalb leitender Wände mit einem von diesen Wänden stark abweichenden Potential (vgl. Holms Beobachtungen an solchen Säulen, welche in Ber. I, § 19 und 20 geschildert werden).

Zu § 19. Über Schottkys Theorie der positiven Säule. Schottkys Theorie der positiven Säule wird in einigen Punkten ausführlicher als vorher in einem Vortragsreferat, 265, dargestellt. Schottky und Issendorff, 267, entwickeln ausführlich ihre Theorie der elektrischen Diffusion im ruhenden und strömenden Gase unter Voraussetzung des quasi neutralen Verhaltens (praktisch gleich viel Elektronen und + Ionen pro cm^3). Es stellt sich heraus, daß einfache Verhältnisse vorliegen, wenn an den Wänden entweder nur positive oder nur negative oder gleich viel positive und negative Teilchen absorbiert werden. In diesen Fällen ist sowohl die Dichteverteilung wie das sich ausbildende Feld bei ruhendem wie strömendem Gas durch einfache Gleichungen analog der gewöhnlichen Diffusionstheorie bestimmt. Es ergeben sich für diese 3 Fälle 3 verschiedene Diffusionskonstanten, die von der ungeordneten Bewegung und der elektrischen Beweglichkeit (als Konstante eingeführt) bestimmt werden. Die Differentialgleichungen werden für Spezialfälle bestimmt, bei denen die Mitführung von Ladungen durch die Gasströmung von technischer Bedeutung ist. Die konstante elektrische Beweglichkeit dürfte eine gute Annäherung darstellen, 1. wenn die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich von den positiven Ionen vorgeschrieben wird; 2. wenn häufige Anregungsstöße für eine obere Geschwindigkeitsgrenze und damit auch für eine bestimmte mittlere Elektrizitätsgeschwindigkeit sorgen.

Zu § 20. Die positiven Schichten. Laut der Berichtigung der Tabelle (3a) sind die kritischen Spannungen 11,6 in H_2 und 8.4 in N_2 nicht als Ionisationsspannungen des Moleküls, sondern nur als Anregungsspannungen zu deuten. Infolgedessen muß die Theorie der positiven Schichten, insofern sie vorher auf den angenommenen Ionisierungscharakter dieser Spannungen baute, verändert werden. Passende Korrektionen wurden kürzlich vorgeschlagen, und zwar mit einigen anderen Veränderungen vereint. Vor allen Dingen soll erklärt werden a) das schichtweise Leuchten, b) die damit zusammengehende Variation der Feldstärke und c) eine wahrscheinlich ebenso schichtweise verstärkte Ionisation. Früher wurde ein zu großes Gewicht auf c) gelegt. Man betrachtete die Schichten als Zonen für einstufige Ionisation.

Für a) genügt aber eine Anregung, welche man, wegen c), als bei einer zweistufigen Ionisation behilflich betrachten muß. Die älteren Sondenmessungen (z. B. von J. J. Thomson, 272) ergeben in der geschichteten Säule starke Feldvariationen und demnach sehr kräftige Raumladungen, welche nur durch die Anwesenheit von positiven und negativen Ionen erklärt werden konnten (Holms Klebungstheorie). Neue Messungen von Mac Curdy, 260, machen es wahrscheinlich, daß die Feldvariationen bedeutend sanfter verlaufen und daß die Raumladungen mindestens etwa um eine Zehnerpotenz kleiner sind als nach früheren Beobachtungen. Es wird hierdurch theoretisch möglich die Klebung durch ein sanfter eingreifendes Phänomen zu ersetzen, nämlich durch die Verminderung der Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen infolge vergrößerter kinetischer Geschwindigkeit (vgl. Ber. I, Formel 2a). Dies schlagen Compton, Turner und Mac Curdy in einer gemeinsamen Arbeit, 236, und, unabhängig von ihnen, Günther-Schulze, 246, vor. Diese Herren denken sich die Schichtbildung in folgender Weise:

Elektronen, die in einer Zone angeregt haben, fangen ihren weiteren Lauf mit einer geringen kinetischen Geschwindigkeit, aber mit einer verhältnismäßig großen stromwärts gerichteten Bewegungskomponente an, so daß oberhalb der Anregungsschicht die positive Raumladung überwiegen kann. In dem Maße wie nun das durchlaufene Spannungsgefälle größer wird, wächst die kinetische Geschwindigkeit. Infolgedessen kommen die Elektronen immer langsamer vorwärts in der Feldrichtung und vermögen vor der nächsten Anregungszone eine überwiegende negative Raumladung zu bilden. Damit ist die Ladungsbildung nach der neuen Theorie skizziert. Verf. hat berechnet, daß in dieser Weise ausreichende Ladungen auch bei schwachen Strömen zustande kommen, wenn die Anregungswahrscheinlichkeit in den Schichten mindestens etwa 50 Proz. beträgt. Eine so große Anregungsfunktion wird allerdings bei den betreffenden Geschwindigkeiten recht unwahrscheinlich, wenn man mit den in § 3 erwähnten Messungen Vergleiche macht. Nur sehr stark hervorragende Anregungsspannungen können also zur Schichtbildung führen. Außerdem dürfen, wie Günther-Schulze hervorhebt, mehrere etwa gleich starke Anregungsspannungen nicht miteinander konkurrieren, weil sonst die Schichtung sich verwischt.

Günther-Schulze, 246, macht ohne direkte experimentelle Grundlage die Annahme, daß die negative Ionenbildung in der geschichteten Säule ganz fehlen kann. Compton, Turner und Mac Curdy, 236, kommen durch Experimente zu dem Schluß, daß in den von ihnen untersuchten Schichten negative Ionen reichlich vorkommen. Sie finden auch H^+-Ionen besonders reichlich in den leuchtenden Schichten (Reduktion von Wolframoxyd), also Ionisation.

Günther-Schulze, 246, macht, ausgehend von Hertz' Formeln, 81, einige sicher weiter entwicklungsfähige Berechnungen. Vorläufig taugen allerdings die betreffenden Formeln hier kaum einmal für eine rohe Überschlagsrechnung, weil in ihnen die Diffusion noch nicht berücksichtigt wurde (inzwischen hat Hertz, 250, angefangen seine Formeln in dieser Hinsicht zu vervollständigen). Außerdem ist es sehr fraglich, ob man mit Mittelwerten für die Weglänge λ und für den Stoßverlustfaktor γ, so wie es Hertz tut, rechnen darf, wenn es sich um die kurzen Vorrückungen der Elektronen von Schicht zu Schicht handelt. Auf Anzeichen dafür, daß auch nichtanregende Stöße individuell sehr verschieden verlaufen, machen Minkowski und Sponer, 262, aufmerksam.

Die jetzt geschilderten neuen Theorien machen den Eindruck einer wertvollen Bereicherung des Hypothesenmaterials der Glimmstromtheorie. Sie scheinen aber weit davon entfernt zu sein, die endgültige Lösung zu geben. Eine Schwierigkeit bleibt ihnen sowie der Theorie des Glimmsaums noch ungelöst, nämlich die manchmal vorkommende wunderbare Schärfe der Schichtenränder zu erklären (vgl. Ber. I, § 13).

Wenn übrigens die negativen Ionen im allgemeinen so zahlreich auftreten wie es Compton, Turner und Mac Curdy in einem Fall finden, so ist es wenig plausibel, daß die freien Elektronen über die Lokalisierung der negativen Raumladungen verfügen. Für den Beweis der Ähnlichkeitsgesetze von Holm würde es allerdings eine Erleichterung bedeuten, je kleiner sich die Zahl der negativen Ionen in der positiven Säule herausstellte, indem dann die Erfüllung der Voraussetzung Z begreiflicher würde. Die gute experimentelle Bestätigung der Ähnlichkeit in der geschichteten Säule macht also a posteriori die Raumladungsbestimmung durch die wesentlich strombefördernden Elektronen wahrscheinlich.

Zu § 22. Der elektrische Funke. Korona. M. Toepler, 274, veröffentlicht Messungen und eine Systematik über Gleitfunken. Es würde hier zu weit führen auf dieses besondere Gebiet einzugehen. C. Gutton, 249, gibt eine erste Mitteilung über Entladungen bei sehr hohen Frequenzen (Wellenlänge herunter zu 27 m). Vgl. Phys. Berichte 1925, S. 393.

K. Fischer, 241, erwähnt den interessanten Petersenschen Spulenschutz für Lufttrans-

formatoren. Das Ende der Transformatorspule wird zu einem Sprühring (kammartig mit zahlreichen kleinen Spitzen) ausgebildet, welcher mit dem hochgespannten Drahtende der Spule verbunden wird. In der vom Sprühen reichlich ionisierten Luftmasse am Spulenende werden zufällige Inhomogeneitäten des Feldes automatisch ausgeglichen. Darum können dort die Stromfäden nicht in sonst geeigneten Punkten zu Bogenentladungen vereinigt werden. Das Sprühen (ebenso die Korona) schützt somit recht weitgehend gegen Durchschlag.

Auf besondere Veranlassung hebe ich die folgende Bedingung für die Korona hervor. Zur Korona gehören am betr. Leiter Stromdichten von derselben Größe wie zum Townsend-Strom. Einen Townsend-Strom-Charakter hat ja auch die eigentliche, leuchtende Koronahaut. Die für Holms Theorie, 252, der Wechselkorona sehr wesentlichen Raumladungen können trotz ihrer kleinen Dichte für die Entladespannung bedeutsam werden, teils weil es sich um große Abstände zwischen den Elektroden handelt, teils weil die Ladungen recht ausgedehnt sind. Zu der von Holm behandelten Korona gehören also Abstände zwischen den Elektroden, welche, in λ gemessen, sehr groß sind (Größenordnung 10^6).

Zu § 23. Loeb, 259, korrigiert einige Zahlenwerte seiner Abhandlung, 228.

Literatur (Fortsetzung).

231) G. A. Anslow, Phys. Rev. **25**, 484, 1925.
232) H. A. Barton, Phys. Rev. **25**, 469, 1925.
233) R. Bär, Zeitschr. f. Phys. **31**, 430, 1925.
234) K. T. Compton u. C. Eckart, Phys. Rev. **24**, 97, 1924.
235) — —, ebenda **25**, 139, 1925.
236) —, L. A. Turner u. W. H. Mac Curdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924.
237) —, u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **25**, 245, 1925.
238) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Phys. Zeitschr. **26**, 10, 237, 1925.
239) O. S. Duffendack u. H. Huthsteiner, Phys. Rev. **25**, 501, 1925.
240) H. A. Eriksson, Phys. Rev. **24**, 502, 1924.
241) K. Fischer, Naturwiss. **13**, 159, 1925.
242) R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil Soc. **21**, 521, 531, 1923 u. Phil. Mag. **47**, 257, 1924.
243) H. Geffcken, Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925.
244) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **28**, 129, 1924.
245) —, ebenda **30**, 175, 1924.
246) —, ebenda **31**, 1, 1925.
247) —, ebenda **31**, 507 u. 509, 1925.
248) —, ebenda **31**, 606, 1925.
249) C. Gutton, C. R. **178**, 467, 1924.
250) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. **32**, 298, 1925.
251) J. Herweg, Phys. Zeitschr. **13**, 633, 1912.
252) R. Holm, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **4**, 14, 1925.
253) —, u. R. Störmer, ebenda **4**, 25, 1925.
254) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924.
255) J. v. Issendorff, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **4**, 124, 1925.
256) A. Janitzky, Zeitschr. f. Phys. **31**, 277, 1925.
257) F. Kirchner, Physik. Zeitschr. **25**, 303, 1924.
258) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 261, 1925.
259) L. B. Loeb, Phil. Mag. **49**, 517, 1925.
260) W. H. Mac Curdy, Phil. Mag. **48**, 898, 1924.
261) C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924.
262) R. Minkowski u. H. Sponer, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **3**, 67, 1924.
263) F. L. Mohler, Phys. Rev. **25**, 583, 1925.
264) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. **75**, 827, 1924.
265) W. Schottky, Physik. Zeitschr. **25**, 635, 1924.
266) — u. M. Schenkel, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **2**, 252, 1922.
267) —, u. J. v. Issendorff, Zeitschr. f. Phys. **31**, 163, 1925.
268) R. Seeliger u. E. Mauz, Physik. Zeitschr. **26**, 47, 1925.
269) —, u. W. Lindow, Phys. Zeitschr. **26**, 393, 1925.
270) H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925.
271) H. Stolt, Zeitschr. f. Phys. **31**, 240, 1925.
272) J. J. Thomson, Phil. Mag. **18**, 441, 1909.
273) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 129, 1924.
274) M. Toepler, Archiv f. Elektrotechn. **14**, 305, 1925.
275) W. B. Wahlin, Phil. Mag. **49**, 566, 1925.
276) A. Wehnelt u. A. Jachan, Zeitschr. f. Phys. **31**, 637, 1925.
277) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

(Eingegangen 15. Mai 1925.)

BESPRECHUNGEN.

J. Ackeret, Das Rotorschiff und seine physikalischen Grundlagen, mit einem Vorwort von Prof. Dr. Ing. h. c. Dr. L. Prandtl. Zweite Auflage. Gr. 8⁰. 48 S., 44 Abbildungen im Text und auf 7 Tafeln. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht. 1925. Brosch. M. 1,80.

Die Erfindung des Rotorschiffes hat durch ihre große Bedeutung für die gesamte Schiffahrt in weiten Kreisen außerordentliches Interesse und das Streben nach dem Verstehen dieses Vorganges geweckt. Es ist daher sehr erfreulich, daß einer der dazu Berufensten es unternommen hat, in vorliegendem Buche die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Erfindung und ihre geschichtliche Entwickelung darzustellen. Herr Dipl.-Ing. Ackeret ist Abteilungsleiter an der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen, „seinem frischen Zupacken sind vor etwa anderthalb Jahren die ersten Messungsergebnisse über rotierende Zylinder zu verdanken", wie Prof. Prandtl, der Leiter dieser Anstalt, in dem Vorwort des Buches ausführt.

Ackeret hat es ausgezeichnet verstanden, die für das Verständnis des Rotoreffektes erforderlichen physikalischen Grundlagen, die Strömungserscheinungen, den Magnuseffekt, die Prandtlsche Grenzschichttheorie, in wissenschaftlicher Strenge und doch für den Laien verständlicher Form zu entwickeln. Zahlreiche gute Abbildungen und geschickt gewählte Bei-

spiele erhöhen die Anschaulichkeit. Das letzte Kapitel behandelt den Rotor und seine Verwendung als Ersatz des Segels; das Flettnersche Versuchsschiff wird beschrieben, und daran der Vorteil dieser Segelmethode und ihre außerordentliche Bedeutung für die Schiffahrt erörtert. Mit einigen Literaturhinweisen schließt das sehr frisch und lebendig geschriebene Buch.

Ein Beweis für seine gute Aufnahme ist die Tatsache, daß die erste Auflage von 8000 Exemplaren bereits nach 4 Wochen vergriffen war. M. Reich.

L. Peters, Vektoranalysis. (Math.-phys. Bibl. Bd. 57.) 40 S. mit 24 Figuren. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1924. Kart. M. 0.80.

Das kleine Büchlein führt an Hand zahlreicher einfacher Beispiele in die ersten Elemente der Vektoranalysis ein. Die ersten 19 Seiten bringen die elementarsten Begriffe bis zum inneren bzw. äußeren Produkt, der zweite Teil die Differentialoperationen. Integralbetrachtungen fehlen leider bis auf ganz kurze Andeutungen im letzten Paragraphen „mit Rücksicht auf die engen mathematischen und physikalischen Voraussetzungen der Sammlung". E. Hilb.

T. Levi-Civita, Lezioni di calcolo differenziale assoluto. 314 S. Rom, Alberto Stock. 1925.

Wer die überaus klare, lichtvolle Darstellung des absoluten Differentialkalküls von Ricci und Levi-Civita in den Math. Ann. 54 (1901) kennt und den Einfluß verfolgt hat, den die Einführung des Begriffes der Parallelverschiebung durch Levi-Civita im Circ. Mat. **52**, 123—215, 1917 auf die Weiterentwicklung der Theorie gehabt hat, wird mit besonderen Erwartungen das Buch in die Hand nehmen. Tatsächlich erfüllt das Buch, das aus Vorlesungen in den Jahren 1920/21 und 1922/23 entstanden ist, diese Erwartungen vollauf; man kann sich kaum eine klarere, durchdachtere Einführung in dieses, auch für den Physiker durch Einsteins Arbeiten wichtige Gebiet denken. Der erste Teil des Buches bringt die Grundlagen, zunächst die Theorie der Systeme totaler und partieller Differentialgleichungen. Das vierte Kapitel behandelt die Tensoralgebra, das fünfte und letzte Kapitel des ersten Teiles gibt eine geometrische Einführung in die Theorie der quadratischen Differentialformen. Das Kapitel beginnt mit einer Einführung in die Flächentheorie und leitet dann zum Hauptbegriff, nämlich dem der Parallelverschiebung auf einer Fläche, über. Ist eine Fläche auf die Ebene abwickelbar, so wird man zwei die Fläche in verschiedenen Punkten berührende Vektoren, also zwei Tangentialvektoren, parallel nennen, wenn sie es nach der Abwicklung auf die Ebene sind. Auf irgendeiner Fläche ist nun die Parallelverschiebung eines Tangentialvektors von einem Punkte zu einem anderen von dem Wege T, längs welchem die Übertragung stattfindet, abhängig. Man erhält die Parallelverschiebung, wenn man die Fläche durch die längs der Kurve T sie berührende abwickelbare Fläche ersetzt. Eine infinitesimale Parallelverschiebung kann man nun auch dadurch ausdrücken, daß bei ihr die infinitesimale Änderung des Vektors auf der Fläche senkrecht steht. Diese Fassung ist unmittelbar auf den Fall irgendeiner quadratischen Differentialform übertragbar, welcher man eine in einen Euklidischen Raum genügend hoher Dimension gelagerte Mannigfaltigkeit zuordnen kann. Der Begriff der Parallelverschiebung wird durch diese Einlagerung in einen Euklidischen Raum anschaulich, ist aber von ihr ganz unabhängig. Damit ist die Grundlage für den absoluten Differentialkalkül geschaffen. Der zweite Teil des Buches gibt die Durchführung unter Zugrundelegung einer quadratischen Differentialform. Die kovariante Differentiation wird dargestellt, und es werden die Riemannschen Symbole in ihrem Zusammenhang mit der Krümmung gewonnen. Im Kapitel 8 werden die Beziehungen zwischen zwei Mannigfaltigkeiten betrachtet, die auf dieselben Parameter bezogen sind, und die Mannigfaltigkeiten konstanter Krümmung untersucht. Kapitel 9 ist den Euklidischen Mannigfaltigkeiten und den n dimensionalen Hyperflächen im $n+1$ dimensionalen Raume gewidmet, das letzte Kapitel den Kurvenkongruenzen. Diese kurze Inhaltsangabe kann natürlich nur eine ganz oberflächliche erste Orientierung geben. Aber vielleicht kann man schon aus ihr sehen, wie anschaulich Levi-Civita zu Werke geht, und wie elementar und durchsichtig er den schwierigen Gegenstand darstellt. Hilb.

F. Breisig, Theoretische Telegraphie. Eine Anwendung der Maxwellschen Elektrodynamik auf Vorgänge in Leitungen und Schaltungen. 2. Auflage, XIV u. 548 S., 240 Textfig. Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn. 1924. Geh. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Nachdem die erste Auflage des bekannten Lehrbuchs längere Zeit vergriffen war, ist nunmehr die zweite mit erheblich vergrößertem Umfang erschienen. Die Vermehrung des Stoffes ist zurückzuführen auf die gewaltigen Fortschritte, die die elektrische Nachrichtentechnik in den 14 Jahren seit dem Erscheinen der ersten Auflage gemacht hat. Die Einführung der Verstärker hat in vieler Hinsicht eine vollkommene Umwälzung hervorgerufen; sie hat gewisse Gesichtspunkte, die die Technik bisher beherrschten, bedeutungslos werden lassen, andere dafür in den Vordergrund geschoben. Auch in der theoretischen Behandlung telegraphentechnischer Probleme sind in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht worden. Dementsprechend sind verschiedene Teile des Buches umgearbeitet oder ergänzt worden. Hinzu gekommen sind insbesondere Abschnitte über das Heavisidesche Verfahren zur Berechnung von Ausgleichsvorgängen, über verschiedene neuere Meßmethoden in der Fernsprechtechnik, über Kettenleiter, Verstärker, Nebensprechen in Fernsprechkabeln und einige neuere Fortschritte in der Seekabeltelegraphie. Die Schnelligkeit, mit der die Entwicklung in der elektrischen Nachrichtentechnik sich gegenwärtig vollzieht, wird vielleicht durch nichts besser illustriert, als durch den Umstand, daß selbst ein so ausgezeichnetes Buch wie das vorliegende schon beim Erscheinen wieder Lücken aufweist. Sie werden von den meisten Lesern freilich nicht empfunden werden; diese werden vielmehr vollkommen unter dem überwältigenden und für manchen Anfänger vielleicht beängstigenden Eindruck der Fülle des Gebotenen stehen.

Die Aufgabe, die sich das Buch stellt, wird durch den neu hinzugekommenen Untertitel schärfer umgrenzt. Das durch ihn gekennzeichnete Programm ist in der Tat konsequent durchgeführt. Weggelassen oder ganz kurz gestreift sind demgemäß alle diejenigen Probleme und Ausführungen aus der Theorie der elektrischen Nachrichtentechnik, die nicht zum Gebiet der engeren klassischen Elektrodynamik gerechnet werden, z. B. die nichtlinearen Vorgänge im magnetischen Wechselfeld (Modulation, Frequenzvervielfachung, Hysterese und dergl.); die Eigenschaften der wirklichen

Isolierstoffe, die vielfachen Anwendungen der Elektronenröhre, die auf der gekrümmten Kennlinie beruhen, z. B. als Gleichrichter, Detektor und Schwingungserzeuger. Bezüglich dieser Dinge wird auf die Literatur verwiesen, die reichlich zitiert ist.

Die Behandlung des Stoffes ist eine vorwiegend mathematische und als solche hervorragend geeignet, den Sinn für die exakte quantitative Erfassung der Vorgänge bei der elektrischen Nachrichtenübermittlung zu pflegen. Auch dem, der nicht als Spezialist auf diesem Gebiet tätig ist, bietet das Buch viel Anregung. Druck und Ausstattung ist vorzüglich. K. W. Wagner.

M. Planck, Kausalgesetz und Willensfreiheit. (Öffentlicher Vortrag, gehalten in der Preußischen Akademie der Wissenschaften am 17. Februar 1923.) 8⁰. 52 S. Berlin, J. Springer. 1923. M. 1.50.

Die alte Frage, wie die Existenz einer strengen Kausalität in der Welt mit der sittlichen Würde und Verantwortlichkeit, die eine Freiheit unseres Willens zur Voraussetzung hat, verträglich ist, wird hier von einem Manne behandelt, dessen Meinung in diesen Fragen besondere Beachtung verdient. Man wird, wie immer in Plancks Schriften, durch Schönheit des Stils und Klarheit der Darstellung bei der Lektüre von Anfang bis zu Ende gefesselt.

Da das Kausalgesetz nicht etwas Denknotwendiges ist, hat die Philosophie seit alters versucht, durch reines Nachdenken die Frage nach dem eigentlichen Wesen des Kausalgesetzes und dem Bereich seiner Gültigkeit zu beantworten. Eine Übersicht der Gedankengänge der Philosophen von den Rationalisten des 17. Jahrhunderts bis zu den Positivisten des 19. Jahthunderts führt zu dem Ergebnis, daß die Philosophie die Frage nach dem Wesen und dem Gültigkeitsbereich des Kausalgesetzes in einer allgemein befriedigenden Weise nicht hat beantworten können.

Als eine weitere Möglichkeit bleibt die Umfrage bei den Fachwissenschaften. Hier ergibt sicht die Antwort, daß die Fachwissenschaften die Existenz einer realen, kausal begreifbaren Außenwelt zur Voraussetzung haben, ebenso wie einen strengen Kausalzusammenhang in der Welt des Geistes. Ähnlich wie für Kant ist auch für die Fachwissenschaft der Begriff der Kausalität Voraussetzung für die Möglichkeit jeglicher Erkenntnis. Den speziellen Inhalt des Kausalgesetzes sucht dann jede spezielle Fachwissenschaft durch induktive Forschung aufzufinden. Dies wird im einzelnen nachgewiesen für die mathematischen und biologischen Naturwissenschaften. ebenso wie für die Geisteswissenschaft (Geschichte).

Die erfolgreichen Methoden der Fachwissenschaften haben also eine vollkommene Herrschaft des Kausalgesetzes zur Voraussetzung. Es scheint also, daß ein vollständiger Determinismus unvermeidlich ist, wenn auch zugegeben werden muß, daß nur ein „Laplacescher Geist" die kausalen Gesetzmäßigkeiten, z. B. in den schöpferischen Leistungen eines Menschen würde durchschauen können.

Indessen zeigt sich zum Schluß, daß der freie Wille und damit die sittliche Würde des Menschen gerettet wird im eigenen „Ich", wegen der prinzipiellen Unmöglichkeit, das eigene „Ich" durch eigenes Denken dem Kausalgesetz zu unterstellen. Hier öffnet sich das ganze große Gebiet, wo die Kausalität prinzipiell für uns versagt, wo Willensfreiheit, Sittlichkeit, Religion, Glauben in ihre Rechte treten.

Wenn wir die kleine Schrift kaum mit dem Gefühl einer völligen logischen Befriedigung aus den Händen legen werden, so liegt dies sicherlich an der für uns Menschen unlösbaren Fragestellung und nicht an der Darstellung und Auffassung des Verfassers. Die Reinheit und Höhe der Weltanschauung, die aus Plancks Worten zu uns spricht, erweckt in uns das Gefühl einer sittlich-geistigen Erhebung.

Rüchardt.

N. Herz, Allgemeine Theorie zentrierter Linsensysteme. Gr. 8⁰. 67 S. Wien und Leipzig, F. Deuticke. 1924. M. 5.—.

Anläßlich optischer Berechnungen hat der Verfasser theoretische Untersuchungen zur Verfolgung eines Lichtstrahles durch ein System zentrierter Kugelflächen angestellt. Als Strahlenkoordinaten werden zwei Richtungswinkel und an Stelle zweier rechtwinkliger Koordinaten zwei Funktionen derselben gewählt. Diese beiden Funktionen — die ihrer geometrischen Bedeutung nach die Projektionen der kürzesten Entfernung des Strahles von dem Mittelpunkte der jeweiligen Kugelfläche auf die beiden Koordinatenebenen darstellen — sind Kovarianten des Strahles: längs des ganzen Verlaufes des Lichtstrahles sind dieselben konstant und beim Übergang zum anderen Medium transformieren sie sich in einfacher Weise. Durch diesen Kunstgriff gelingt es dem Verfasser übersichtliche allgemeine Formeln zur Berechnung von Linsensystemen zu entwickeln.

Für das „parazentrale" Gebiet (die Gaußsche Dioptrik) wird unter Vernachlässigung der zweiten Potenzen der Winkelgrößen und teils auch der zweiten Potenzen der Linsendicken ein Rechnungsschema aufgestellt. Aus den erhaltenen Formeln werden in einfacher Weise die bekannten Brechungsgesetze durch eine einfache Linse, die Sätze über die Kardinalpunkte, Kombinationen mehrerer Linsen usw. abgeleitet.

Weiterhin werden die Entwicklungen auf das Seidelsche Gebiet ausgedehnt und Sätze über Strahlenbüschel, Farbenfehler, Meridional- und Sagittal-Strahlen abgeleitet.

Vom mathematischen Standpunkte ist die Untersuchung sehr lehrreich, und es ergeben sich nach mehrfachen vergeblichen Ansätzen — die interessanterweise ebenfalls mitgeteilt werden — elegante Formelsysteme. Ref. kann sich dem Wunsche des Verfassers nach Fortführung dieser Untersuchungen nur anschließen. Zu bedauern ist lediglich, daß keine praktische Durchführung der Rechnung nach diesen Formeln im Vergleich zu den jetzt üblichen mitgeteilt wird.

Linnemann.

C. Mainka, Physik der Erdbebenwellen. Zusammenfassung der Arbeitswege und deren Ergebnisse. (Sammlung Geophysikalischer Schriften Nr. 1.) 8⁰. 156 S., 35 Fig., 2 Tabellen. Berlin, Gebr. Borntraeger 1923. Geh. M. 9.—

Das geophysikalische Problem der Seismik ist die Erforschung der Schichtung des Erdinnern und der Elastizität der verschiedenen Schichten. Natürliche und künstliche Erdbeben (Explosionen) durchstrahlen das Erdinnere mit elastischen Wellen. In einem Netz von Beobachtungsstationen werden diese Wellen aufgezeichnet. Die Aufzeichnungen geben Kunde von den durcheilten Schichten. Die elastischen Eigenschaften der Schichten bestimmen die Geschwindigkeit der Wellen, die elastischen Diskontinuitäten an den Schichtgrenzen erzeugen Brechungen, Beugungen, Reflexionen,

Extinktionen und geben zur Ausbildung besonderer Wellen Anlaß. So gibt sich die Schichtung des Erdinnern in der Aufzeichnung des Seismographen zu erkennen. Die physikalischen Aufgaben, die den Weg zur Lösung dieses geophysikalischen Problems ebnen sollen, sind: die Ergründung der physikalischen Natur der verschiedenen Erdbebenwellen, der longitudinalen und transversalen Raumwellen, der Schichtwellen und Rayleighwellen; die Aufstellung der Strahlgleichung, Ermittlung der Scheiteltiefe und Scheitelgeschwindigkeit des Laufstrahls; Bestimmung der Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenarten im Herd, bei Reflexionen und Brechungen; die Ableitung der Dicke der schwingenden Schichten aus den Perioden der Schicht- und Rayleighwellen.

Die verschiedenen bisher begangenen Arbeitswege zu diesen Zielen werden in dem vorliegenden Heft eingehend und mit zahlreichen, wenn auch nicht immer ganz vollständigen Literaturbelegen beschrieben. Die Literatur seit Mitte 1921 ist nur kurz berücksichtigt worden. Das Werkchen ist eine sehr nützliche, auch für den Physiker geeignete Vorarbeit zur Orientierung über den heutigen Stand der seismischen Probleme. Bei der Besprechung der theoretischen Fragen sind die dafür wichtigen Beobachtungsergebnisse erörtert. Oftmals sind bei dieser Gelegenheit eigene instrumentelle Erfahrungen mitgeteilt, die für die kritische Würdigung der Beobachtungsergebnisse ausschlaggebend sind. Das ist besonders für den mit der Materie vertrauten sehr wertvoll; für den Neuling auf diesem Gebiete wäre eine strengere Gliederung des Stoffes manchmal erwünscht.

Die ersten Kapitel enthalten Beschreibung und Erklärung der Diagramme. Kapitel 4 gibt eine summarische Darstellung der Theorie der Erdbebenwellen. Die Arbeiten von E. Meißner fanden dabei noch keine und die wichtigen Arbeiten von Love nur gelegentliche Erwähnung. Kapitel 5 und 6 behandeln das Problem des Laufstrahls; Kapitel 7 die Reflexionen. Kapitel 8 Bestimmung der Herdlage, Kapitel 9 die Beschaffenheit des Erdinnern auf Grund seismischer Forschung. G. Angenheister.

E. Schneider, Mathematische Schwingungslehre. VI und 194 S. Mit 49 Abbildungen. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 8.40, geb. M. 9.15.

Man kann die mathematische Schwingungslehre so aufbauen, daß man, womöglich unter Heranziehung der ungemein bequemen symbolischen Methoden (vgl. etwa Perry, Höhere Analysis für Ingenieure), eine allgemeine Integrationstheorie der linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten und der Systeme solcher Differentialgleichungen aufstellt und daraus die Spezialfälle ableitet. Der Verfasser geht den sicher viel umständlicheren, aber doch in mancher Hinsicht wieder vorteilhaften umgekehrten Weg, bei welchem er, Spezialfall an Spezialfall setzend, zur allgemeinen Theorie fortschreitet. Kapitel 1 enthält die gewöhnlichen Differentialgleichungen, Kapitel 2 Systeme von zwei, Kapitel 3 Systeme von mehr als zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen. Einen guten Einblick in das Wesen des Buches erhält man, wenn ich etwa die Titel der 14 Paragraphen des zweiten Kapitels aufführe: Ungekoppelte Schwingungen, Beschleunigungskopplung, Kraftkopplung, Beschleunigungs- und Kraftkopplung, Geometrische Deutung der Resultate, Die Lagrangeschen Gleichungen erster Form, Geschwindigkeitskopplung Beschleunigungs-, Geschwindigkeits- und Kraftkopplung, Tabellen für Gleichungen vierten Grades, Lagrangesche Gleichungen zweiter Form, Lose Kopplung, Geringe Dämpfung, Erzwungene Schwingungen bei Beschleunigungs- und Kraftkopplung, Erzwungene Schwingungen bei Geschwindigkeitskopplung. Kapitel 4 bringt Variabelntransformationen zur Überführung spezieller Differentialgleichungen in solche mit konstanten Koeffizienten. In Kapitel 5 werden Fälle partieller Differentialgleichungen behandelt, von denen in bekannter Weise Integrale vermittels gewöhnlicher Differentialgleichungen gewonnen werden, und es wird die Bedeutung der so erhaltenen Integrale für die Lösung von Randwertaufgaben durch Reihenentwicklungen berührt. Hier wäre die prinzipiell verschiedene Bedeutung der Reihenentwicklungen bei der Lösung von Randwertaufgaben im Falle von elliptischen und parabolischen Differentialgleichungen einerseits, von hyperbolischen Differentialgleichungen andererseits scharf herauszuarbeiten gewesen. Dagegen wird der Zusammenhang mit den Variationsproblemen dargetan. Kapitel 6 bringt einiges Wenige über Differenzengleichungen, der Anhang eine Tabelle entsprechender physikalischer Größen, sowie zwei Tabellen über die von verschiedenen Autoren gebrauchten Bezeichnungsweisen in der Elastizitätstheorie und Elektrizitätslehre. Das Buch scheint mir zum Nachschlagen ganz ausgezeichnet, zum Studium bei dem nach meiner persönlichen Auffassung mangelnden Herausarbeiten der prinzipiellen Gesichtspunkte weniger geeignet.

E. Hilb.

H. Schwerdt, Lehrbuch der Nomographie auf abbildungsgeometrischer Grundlage. VIII und 275 Seiten mit 137 Textabbildungen. Berlin, Springer 1924. Geb. M. 12,90.

Man kann zwei Gruppen von Aufgaben unterscheiden, welche zeichnerischen Methoden zugänglich sind: einerseits die Darstellung von Funktionen usw., andererseits die Ermittelung von Zahlenwerten. Die graphische Darstellung von Funktionen ist in der Physik seit jeher bekannt. Das graphische Rechnen erlangt neuerdings wachsende Bedeutung insbesondere in der Technik.

Der Verf. behandelt die graphische Rechnung, und zwar nicht die Bestimmung von Einzellösungen, etwa der Wurzeln numerischer Gleichungen, sondern die zeichnerische Ermittelung von Zahlenfolgen. Häufig wiederkehrende Rechnungen, welchen eine Funktion zugrunde liegt, werden in einer Rechentafel erledigt. Aus diesen kann der zu einem gegebenen Wert des Argumentes gehörige Wert der Funktion sofort abgelesen werden. Die Nomographie lehrt, solche Rechentafeln zu entwerfen.

Die Methoden der Nomographie werden auf abbildungsgeometrischer Grundlage entwickelt. In Abschnitt I werden die Grundlagen dargestellt und die eingeführten Begriffe in sehr anschaulicher Weise erklärt. Abschnitt II macht mit den Haupttypen der Funktionsleitern bekannt. In Abschnitt III bis einschließlich VI werden Netz- und Leiterfafeln entwickelt, wobei insbesondere in Kap. III und VI die Methoden der projektiven Geometrie weitgehend ausgenutzt werden. Abschnitt VII behandelt Rechentafeln mit besonderen Schlüsseln. Der Anhang enthält außer einigen praktischen Behelfen Anweisungen für die Lösung der im Text eingestreuten Übungsspiele.

Diese Beispiele machen das Buch besonders wertvoll, da sie einen viel besseren Einblick in die Leistungsfähigkeit der nomographischen Methoden gewähren als eine streng systematische Darstellung. Manche Beispiele sind der Physik, die meisten der Technik entnommen. Sie geben dem Physiker und

Techniker Anregungen, wie er mit Hilfe eines Nomogrammes Rechnungen schnell und übersichtlich ausführen kann.

Von Wert sind auch die Genauigkeitsbetrachtungen über die Diagramme sowie die Anweisungen zur zweckentsprechenden Anfertigung der Nomogramme.

Der Leser vermißt ein systematisches Prinzip, an Hand dessen das ganze Gebiet der Nomographie überblickt werden könnte. Es ist jedoch ausgesprochenermaßen nicht das Ziel des Verfassers, alle möglichen Tafeltypen erschöpfend darzustellen. Er entwickelt in erster Linie Leitgedanken, welche es ermöglichen, verschiedene Tafeltypen kritisch miteinander zu vergleichen und so den Leser befähigen, selbst Tafeln zu entwerfen.

Die Ausstattung des Buches ist gediegen.

Das Buch kann empfohlen werden.

Schachenmeier.

A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Auflage. 8°. XII u. 862 S. Mit 156 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn A.-G. 1924. Geh. M. 22.—, geb. M. 25.—.

Seit dem Erscheinen der 3. Auflage des berühmten Buches hat die Atomforschung eine Entwicklung genommen, die in mancher Hinsicht zu bedauern ist, die aber offenbar nicht zu ändern ist. Während nämlich auf dem Gebiet der Modellberechnung alle Hoffnungen enttäuscht wurden, ja die neu entdeckten Tatsachen über die Ausdehnung der Gesetze der Röntgendubletts ins optische Gebiet an den Grundanschauungen rütteln, wurde auf der andern Seite ein ungeheures Material an arithmetischen Gesetzmäßigkeiten in der Komplexstruktur der Spektren und in den Intensitätsverhältnissen der Linien zutage gefördert. Dieser Wendung trägt das Buch Rechnung, indem es die quantentheoretische Ordnung der Tatsachen vielfach in den Vordergrund stellt, während an atommechanischen Spekulationen manches fallen mußte. In der Anordnung des Stoffes sind gegen früher wesentliche Änderungen vorgenommen worden: Der Gegensatz Wellenlehre—Quantentheorie wird bereits in den vorbereitenden Abschnitten anläßlich des Comptoneffekts erörtert. Das periodische System der Elemente wird von vornherein an Hand der Bohrschen Bilder besprochen (auf die Modifizierung des Bohrschen Systems durch Stoner konnte nur noch im Vorwort hingewiesen werden). Um die zum Verständnis des Bohrschen Systems erforderlichen Begriffe zu entwickeln, ist dann das Wasserstoffspektrum und seine quantentheoretische Deutung vorangestellt. Entsprechend der oben gekennzeichneten Entwicklung der Forschung ist ein neues Kapitel den formalen Gesetzen der Komplexstruktur der Terme, ihrer Zeemanaufspaltungen und ihrer Intensitätsverhältnisse, sowie dem Zusammenhang mit magnetischen Fragen gewidmet. Es gipfelt in der schönen, zu einem großen Teil im Sommerfeldschen Institut ausgeführten Analyse des scheinbar so verworrenen Eisenspektrums.

Trotzdem der Umfang des Buches bedeutend vergrößert wurde, mußte den neu hinzugekommenen Kapiteln einiges geopfert werden, was in der früheren Auflage enthalten war, so die Beschreibung der Kristallgitter, für die es ja jetzt vorzügliche Spezialwerke gibt und die Einführung in die Relativitätstheorie, deren Anfänge demjenigen, der den Rechnungen zu folgen vermag, ohnehin soweit bekannt sein dürften als zum Verständnis der auf die Feinstruktur bezüglichen Abschnitte erforderlich ist. Wenn das Buch auch mehr und mehr den Charakter eines Handbuchs annimmt, bleibt es doch noch immer auch für den naturwissenschaftlich gebildeten Nichtfachmann gut lesbar und wird sicher der Atomforschung neue Freunde werben.

Joos.

Astronomische Zeitschrift. Herausgegeben von A. Stentzel. Verlag der Astronom. Zeitschrift, Hamburg 19. 4°.

Diese populär-astronomische Zeitschrift bringt beginnend mit Heft 4 des 17. Jahrg. (1924) einen Wiederabdruck des Hauptteiles von Ludewig Idelers, „Untersuchungen über den Ursprung und die Bedeutung der Sternnamen" (1809), und zwar die Gestirnbeschreibung des Persers Zakaria Ben Mahmud El-Kazwini samt Kommentar. Bei der hohen Bedeutung, welche der längst vergriffenen Geschichte des gestirnten Himmels von Ideler heute immer noch zukommt, ist dieser Wiederabdruck sehr zu begrüßen. A. Kopff.

Tagesereignisse.

Vom 1. bis 4. Juli d. J. findet in London ein **Internationaler Kongreß für Radiologie** statt, es sind drei Sektionen gebildet:

1. „Radiologie",
2. „Elektrotherapie und Physiotherapie" und
3. „Physik".

Alle Zuschriften sind zu richten an:

The Secretaries, International Congress of Radiology. The British Institute of Radiology, 32 Welbeck Street, London, W. 1.

Die Kosten für die Teilnahme betragen zwei Guineen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent der Mathematik an der Universität Breslau Dr. Lothar Koschmieder zum nichtbeamteten a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität Kiel Dr. Helmut Hasse zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Halle, der a. o. Professor für Flugzeugbau an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Wilhelm Hoff zum ord. Professor ebenda, der ord. Professor der Astronomie an der Universität Breslau Dr. Alexander Wilkens in gleicher Eigenschaft an der Universität München, der Leiter der Übungssternwarte an der Universität Berlin Dr. A. Klose zum ord. Professor der Astronomie an der lettländischen Universität Riga, der a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Kurt Reidemeister zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Königsberg, der Professor der organischen Chemie an der Universität Durham Walter Normann Haworth zum Direktor des Chemischen Instituts der Universität Birmingham.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Berlin Geh. Rat Dr. Karl Haussmann.

Ehrung: Der Direktor des physiologischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule Berlin Professor Dr. Max Cremer wurde von der philosophischen Fakultät der Universität Köln zum Dr. phil. ehrenhalber ernannt.

Gestorben: Der Sekretär der Société astronomique de France in Paris und Direktor des Observatoire in Juvisy sur Orge Camille Flammarion.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT
vereinigt mit dem
JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 12. 15. Juni 1925. 26. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 14 am 5. Juli 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Einfluß des Gravitationsfeldes auf die elektromagnetischen Erscheinungen.

Von W. Alexandrow.

Einleitung. Differentialgleichungen des Problems.

In der letzten Zeit ist die kosmologische Frage wieder Gegenstand der Diskussionen gewesen. Namentlich ist Weyl in seinen letzten Publikationen über die Relativitätstheorie[1]) sehr überzeugend für die de Sittersche Kosmologie eingetreten und sie neu belebt. Im engen Zusammenhang damit steht die Frage nach der Relativität der Bewegung. Es ist von verschiedenen Seiten, besonders scharf in den zitierten Arbeiten von Weyl, betont worden, daß in der allgemeinen Relativitätstheorie auch der Begriff der Relativbewegung seine Bedeutung verliert. Solange nämlich das metrische Feld nicht da ist, hat die Bewegung überhaupt keinen Sinn. Ist aber das Feld vorhanden, so kann man auch über die absolute Bewegung und Ruhe sprechen; denn es ist dann bereits entschieden, was sich bewegt und was ruht (relativ zum Feld). Nimmt man z. B. die bekannte Thirringsche Hohlkugel, so bewegt sie sich sicher relativ zum Gravitationsfeld und kann keineswegs wie der Sternhimmel als ruhend betrachtet werden (der Himmel ruht aber relativ zum Feld). Solche Fälle, wie sie Thirring betrachtete[2]), können heute nicht mehr als Beweise für die Relativität der Bewegung angesehen werden[3]) (und ich benutze diese Gelegenheit, um alle ähnlichen Aussprüche meiner früheren Arbeiten zurückzunehmen).

Aber derartige Induktionswirkungen der Massen existieren doch; und es scheint mir gerade jetzt aktuell, die Untersuchungen von Thirring namentlich über die Mechanik hinaus auf die Elektrodynamik auszudehnen und vor allem zu untersuchen, inwiefern diese Induktionswirkungen nicht reziprok sind, inwiefern also hier nicht von der Relativität der Bewegung die Rede sein kann.

Die allgemeine Grundlage für solche elektrodynamischen Untersuchungen ist in meinen früheren Arbeiten[1]) enthalten. In der vorliegenden Arbeit sollen konkrete Fälle mit vollständig durchgeführten Lösungen behandelt werden, welche die Modifikationen des elektromagnetischen Feldes durch das (schwache) Gravitationsfeld gut illustrieren dürften; es handelt vor allem vom Magnetfeld und dem elektrostatischen Feld der ruhenden geladenen Kugeloberfläche (oder eines Ringes) im stationären Gravitationsfeld rotierender Massen.

In den erwähnten Arbeiten habe ich allgemein die Differentialgleichungen der Elektrodynamik im schwachen Gravitationsfelde abgeleitet. Diese sollen zunächst (in etwas veränderter Fassung) kurz zusammengefaßt und im I. Teil diskutiert werden; im II. Teil wird dann die oben beschriebene Aufgabe in Angriff genommen und gelöst werden.

Ist $\mathfrak{E}_0, \mathfrak{B}_0$ das „Anfangsfeld", d. h. das nach den gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen bei aufgehobener Gravitation aus der Ladung ϱ

1) Vgl. vor allem die 5. Auflage von „Raum-Zeit-Materie" (J. Springer, 1923) und die scharfe Fassung in den schönen Dialogen im Buche „Was ist Materie?" (J. Springer, 1924). Ferner: Physik. Zeitschr. **24**, 230 u. 130, 1923; Phil. Mag. **48**, 348, 1924.

2) Physik. Zeitschr. **19**, 33 u. 156, 1918 mit Berichtigung **22**, 29, 1921.

3) Wie mir Prof. Weyl mitteilte, hält Thirring selbst nicht mehr daran fest.

1) Ann. d. Phys. **65**, 675, 1921; Physik. Zeitschr. **22**, 593, 1921; auch Ann. d. Phys. **72**, 141, 1923.

und dem Strom $\mathfrak{i}$ berechnete Feld; führt man ferner ein: den Vektor $\mathfrak{v}$ „Geschwindigkeit" mit den Komponenten

$$v^i = -g^{0i};$$

ferner die Größen

$$\Phi = \tfrac{1}{2}(1 + \sqrt{g}\, g^{00} g^{11}) \text{ und}$$
$$\Psi = -\tfrac{1}{2}(1 - \sqrt{g}\,(g^{11})^2)$$

(die im statischen Feld einfach das Newtonsche Potential darstellen), dann „Polarisation" und „Magnetisierung" durch

$$\boxed{\begin{aligned}\mathfrak{P} &= -2\Phi\mathfrak{E}_0 - [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}_0]\\ \mathfrak{M} &= -2\Psi\mathfrak{B}_0 + [\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]\end{aligned}} \quad \text{(I)},$$

so gelten im schwachen Gravitationsfelde die gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen des inhomogenen Mediums mit

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P} \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{M}$$

und der Kraftdichte

$$\mathfrak{p} = \varrho\mathfrak{E} + [\mathfrak{i}, \mathfrak{B}].$$

Die in den wichtigsten Fällen zutreffende Einschränkung: $g^{11} = g^{22} = g^{33}$, $g^{ik} = 0$ $(i, k = 1, 2, 3)$ (die unwesentlich ist) wird später für die Elektrostatik im stationären Gravitationsfelde vollständig aufgehoben.

I. Diskussion der Differentialgleichungen und allgemeine Sätze über ihre Lösungen.

§ 1. „Spezielle" Gravitationsfelder. Vergleich mit H. A. Lorentz und Einstein.

1. Für die angeführten Felder (die durch Bewegung des Bezugsmollusken entstehen) nehmen unsere Gleichungen folgende Form an: $\Phi = \Psi = 0$

$$\begin{cases}\operatorname{rot}(\mathfrak{B} - [\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]) - \dfrac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{E} - [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}_0]) = \mathfrak{i} & \operatorname{div}(\mathfrak{E} - [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}_0]) = \varrho,\\ \operatorname{rot}\mathfrak{E} + \dfrac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t} = 0 & \operatorname{div}\mathfrak{B} = 0,\end{cases}$$
$$\mathfrak{p} = \varrho\mathfrak{E} + [\mathfrak{i}, \mathfrak{B}].$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{v}$ hier wirklich die Geschwindigkeit des Bezugssystems (als Funktion des Ortes bei kontinuumartiger Bewegung).

2. Transformiert man die Maxwellschen Gleichungen, die im Sinne von H. A. Lorentz im festen Äther gelten, unter Voraussetzung der Translation des Bezugssystems ($\mathfrak{v}$ räumlich konstant) mit Hilfe der Formel

$$\frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{\partial\mathfrak{a}}{\partial t} - \operatorname{rot}[\mathfrak{v}, \mathfrak{a}] + \mathfrak{v}\operatorname{div}\mathfrak{a}$$

auf das mitbewegte System, so erhält man, wenn man auch der Kraftdichte die obige Form gibt, genau das unter 1. angeführte Gleichungssystem. Man hat also hier eine viel befriedigendere Ableitung dieses Systems bei beliebiger Kontinuumbewegung.

3. Ist $\mathfrak{v}$ auch zeitlich konstant, so ist die obige Darstellung des Sachverhaltes im Einsteinschen Sinne unsachgemäß, da alle derartige Bezugssysteme gleichberechtigt sind. Es ist jedoch interessant, den Zusammenhang der beiden Darstellungen festzustellen. Es kommt das nämlich auf die Vernachlässigung der Glieder 2. Ordnung hinaus. Betrachten wir nämlich die Einsteinschen Gleichungen im gestrichenen System. Es ist $\varrho' \sim \varrho$, so daß als Ladung und Strom ϱ und $\mathfrak{i}'$ zu betrachten ist. Es ist aber auch

$$\mathfrak{E}' \sim \mathfrak{E} + [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}], \quad \mathfrak{B}' \sim \mathfrak{B} - [\mathfrak{v}, \mathfrak{E}].$$

Die Rotationsgleichungen müssen wir aus dem gestrichenen System übernehmen, wobei in den nach t' differenzierten Gliedern einfach $\mathfrak{E}' \sim \mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}' \sim \mathfrak{B}$ gesetzt werden darf. Die Divergenzgleichungen müssen aus dem ungestrichenen System übernommen werden.
Nun ist aber die Kraftdichte

$$\mathfrak{p}' \sim \varrho\mathfrak{E}' + [\mathfrak{i}', \mathfrak{B}].$$

Als elektrische Feldstärke tritt also doch $\mathfrak{E}'$ auf. Ersetzen wir also überall $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{E}' - [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}]$ und lassen dann alle Striche weg, so haben wir das System unter 1. Dieses ist also auch hier eine mögliche Darstellung. Was aber allgemein gut ist, erweist sich bei gleichförmiger Translation als höchst unzweckmäßig.

§ 2. Elektrostatik im stationären Gravitationsfelde. Satz über das rotationssymmetrische „Anfangsfeld" im Gravitationsfeld rotierender Massen.

1. Im stationären Gravitationsfelde und mit $\mathfrak{B}_0 = 0$ (Elektrostatik) nehmen unsere Gleichungen (I) folgende Gestalt an:

$$\boxed{\begin{aligned}\operatorname{rot}(\mathfrak{B} - [\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]) &= 0\\ \operatorname{div}\mathfrak{B} &= 0\end{aligned}} \qquad \boxed{\begin{aligned}\operatorname{rot}\mathfrak{E} &= 0\\ \operatorname{div}(\mathfrak{E} - 2\Phi\mathfrak{E}_0) &= \varrho\end{aligned}} \quad \text{(II)}.$$

Die Gleichungen sind so geschrieben, um zu betonen, daß das magnetische und das elektrische Feld sich getrennt bestimmen.

Läßt man die in der Einleitung erwähnte Einschränkung fallen, so muß man nur die

letzte Divergenzgleichung abändern, und zwar so: man führe jetzt

$$\Phi^i = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{g}\, g^{00} g^{ii})$$

ein, und die Vektoren $\mathfrak{E}_{i,0}$ und $\overline{\mathfrak{E}}_0$ mit den Komponenten

$$\Phi^i E_0^i \text{ bzw. } \sum_{k \neq i}^{1,2,3} g^{ik} E_0^k;$$

die elektrische Divergenzgleichung lautet dann:

$$\boxed{\operatorname{div}(\mathfrak{E} - 2\mathfrak{E}_{i,0} - \overline{\mathfrak{E}}_0) = \varrho} \qquad \text{(IIa).}$$

Bei flächenhafter Elektrizitätsverteilung müssen wir noch die allgemeine Sprungbedingung angeben. Diese liest man sofort aus den Gleichungen ab. In der folgenden Tabelle ist für $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{E}$ eine gegebene Größe angeführt, deren Sprung sie besitzen:

	normal	tangential
$\mathfrak{B}$	o	$[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]$
$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{E}_0 + 2\mathfrak{E}_{i,0} + \overline{\mathfrak{E}}_0$	o

(III).

Die Potentiale φ und $\mathfrak{f}$ besitzen keinen Sprung.

2. Satz. Voraussetzung:

a) Gravitationsfeld „rotierender Massen". Darunter verstehen wir ein Feld, für welches $\mathfrak{v}$ von der Form ist

$$\mathfrak{v} = k[\mathfrak{e}_z \mathfrak{r}] \qquad (1)$$

mit den Komponenten $(-ky, kx, o)$, wo k zunächst eine Konstante[1]) sein soll. Es ist dann:

$$\operatorname{div}\mathfrak{v} = o \qquad \operatorname{rot}\mathfrak{v} = 2k \cdot \mathfrak{e}_z,$$

wie bei einem um die z-Achse mit der Winkelgeschwindigkeit k rotierenden starren Körper.

b) Das „Anfangsfeld" ($\operatorname{rot}\mathfrak{E}_0 = o$) ist rotationssymmetrisch (die Ladungen sind rotationssymmetrisch verteilt). Da dann $\mathfrak{E}_0$ in der Meridianebene liegt, $\mathfrak{v}$ aber zu dieser $\perp$ steht, ist dann $(\mathfrak{E}_0 \mathfrak{v}) = o$.

Behauptung: $\operatorname{rot}[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0] = \varrho\mathfrak{v}$. Für das Magnetfeld gilt also:

$$\boxed{\operatorname{rot}\mathfrak{B} = \varrho\mathfrak{v} \qquad \operatorname{div}\mathfrak{B} = o} \qquad \text{(IV).}$$

Das Magnetfeld bestimmt sich also aus dem „Konvektionsstrom" $\varrho\mathfrak{v}$ durch das gewöhnliche Vektorpotential. Es ist leicht einzusehen, daß die Sprungbedingung für das Magnetfeld in diesem Falle einfach so lautet:

$$[\mathfrak{n}, \mathfrak{B}] \text{ erleidet den Sprung } \eta\mathfrak{v}, \qquad \text{(IVa)}$$

welcher dem flächenhaften „Konvektionsstrom" gleich ist; denn es ist $[\mathfrak{n}, \mathfrak{B}]$ hinsichtlich des Sprunges mit

$$[\mathfrak{n}[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]] = \mathfrak{v}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{n}) - \mathfrak{E}_0(\mathfrak{v}\mathfrak{n}) = \mathfrak{v}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{n})$$

äquivalent (übrigens auch $B_n = (\mathfrak{n}, \mathfrak{B})$ mit $(\mathfrak{n}[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]) = o$). Diese Sprungbedingung gilt offenbar auch für variables k, wie wir es in II, § 3 benötigen.

Beweis: Es ist

$$[\mathfrak{E}_0 \operatorname{rot}\mathfrak{v}] = 2k[\mathfrak{E}_0 \mathfrak{e}_z] \qquad (\mathfrak{E}_0 \operatorname{grad})\mathfrak{v} = -k[\mathfrak{E}_0 \mathfrak{e}_z],$$

also

$$[\mathfrak{E}_0 \operatorname{rot}\mathfrak{v}] = -2(\mathfrak{E}_0 \operatorname{grad})\mathfrak{v}.$$

Ferner:

$$o = \operatorname{grad}(\mathfrak{E}_0\mathfrak{v}) = [\mathfrak{E}_0 \operatorname{rot}\mathfrak{v}] + (\mathfrak{E}_0 \operatorname{grad})\mathfrak{v} + (\mathfrak{v} \operatorname{grad})\mathfrak{E}_0 = (\mathfrak{v}\operatorname{grad})\mathfrak{E}_0 - (\mathfrak{E}_0 \operatorname{grad})\mathfrak{v}.$$

Und endlich:

$$\operatorname{rot}[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0] = \mathfrak{v}\operatorname{div}\mathfrak{E}_0 - \mathfrak{E}_0 \operatorname{div}\mathfrak{v} + (\mathfrak{E}_0 \operatorname{grad})\mathfrak{v} - (\mathfrak{v}\operatorname{grad})\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{v}\varrho,$$

was zu beweisen war.

II. Konkrete Beispiele zur Elektrostatik im stationären Gravitationsfelde.

§ 1. Das Rowlandsche Experiment für den mitbewegten Beobachter.

1. In diesem Falle ist

$$\mathfrak{v} = \omega[\mathfrak{e}_z \mathfrak{r}]$$

(mit den Komponenten $-\omega y, \omega x, o$). Betrachten wir einen gleichmäßig geladenen ($\varrho = \text{const.}$ etwa dünnen) Ring, so ist auch das „Anfangsfeld" rotationssymmetrisch; nach I, § 2,2 gilt also

$$\operatorname{rot}\mathfrak{B} = \varrho\mathfrak{v} \qquad \operatorname{div}\mathfrak{B} = o$$
$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} = o \qquad \operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho,$$

d. h. kein Unterschied gegen den festen Beobachter. Der Ring ruht aber im Bezugssystem, und Konvektionsstrom mit seinem Magnetfeld erscheinen als Folge des „Gravitationsfeldes" im Sinne der älteren, auf dem Äquivalenzprinzip basierenden Einsteinschen Theorie.

2. Betrachten wir jetzt eine geladene Kugeloberfläche vom Radius R und Gesamtladung e. Wir haben dann das gewöhnliche Rowlandsche Problem (wie für den festen Beobachter) zu lösen[1]). Die Bedingungen lauten:

$$\left|\begin{array}{l} \operatorname{rot}\mathfrak{B} = \operatorname{div}\mathfrak{B} = o, \\ B_n \text{ stetig,} \\ [\mathfrak{n}, \mathfrak{B}] \text{ erleidet den Sprung } \dfrac{e\omega}{4\pi R^2}[\mathfrak{e}_z \mathfrak{r}] \end{array}\right.$$

1) In II, § 3 wird der Fall des veränderlichen k separat betrachtet.

1) Die Lösung ist ein Gegenstück zu den klassischen Problemen: der Polarisation der Kugel, der magnetischen Induktion in einer rotierenden Kugel, oder der Kirchhoffschen Behandlung der Stokesschen Regentröpfchenformel. Da ich die Lösung in der Literatur nicht finde und sie für unsere Hauptaufgaben fortwährend benötigt wird, sei sie hier kurz abgeleitet.

(Vektorpotential ist stetig). Unter bekannten Voraussetzungen im ∞ beweist man die Unität der Lösung mit Hilfe des Greenschen Satzes:

$$\int \mathfrak{B}^2 dV = \int \mathfrak{B} \operatorname{rot} \mathfrak{f}\, dV = \int \operatorname{div} [\mathfrak{f}, \mathfrak{B}]\, dV =$$
$$= \int ([\mathfrak{n}, \mathfrak{B}]\, \mathfrak{f})\, do.$$

Man wird sofort zu dem Ansatz geführt:

außen $\mathfrak{B} = C_1 \operatorname{grad}\left(\frac{z}{r^3}\right) = C_1\left(\frac{\mathfrak{e}_z}{r^3} - \frac{3z\mathfrak{r}}{r^5}\right)$,

innen $\mathfrak{B} = C_2 \mathfrak{e}_z$.

Für B_n erhält man:

außen $-\frac{2C_1}{R^4} z$, innen $\frac{C_2}{R} z$

und die Stetigkeit von B_n liefert $C_2 = -\frac{2C_1}{R^3}$.

Ebenso hat man für $[\mathfrak{n}, \mathfrak{B}]$:

außen $C_1 \frac{[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z]}{R^4}$, innen $C_2 \frac{[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z]}{R}$

und als Sprung:

$$\left(\frac{C_1}{R^4} - \frac{C_2}{R}\right)[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z] = \frac{3C_1}{R^4}[\mathfrak{r}, \mathfrak{e}_z];$$

die obige Bedingung für diesen Sprung liefert sofort:

$$C_1 = -\frac{e\omega}{12\pi} \cdot R^2 \qquad C_2 = \frac{e\omega}{6\pi R}$$

(und das Vektorpotential $\mathfrak{f} = -\frac{e\omega}{12\pi} R^2 \frac{[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z]}{r^3}$ bzw. $-\frac{e\omega}{12\pi R}[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z]$ ist stetig).

Die Lösung lautet also endgültig:

$$\text{außen} \quad \mathfrak{B} = -\frac{e\omega}{12\pi} R^2 \operatorname{grad}\left(\frac{z}{r^3}\right) = \frac{e\omega}{12\pi} R^2 \left(\frac{3z\mathfrak{r}}{r^5} - \frac{\mathfrak{e}_z}{r^3}\right). \qquad \text{(V)}$$
$$\text{innen} \quad \mathfrak{B} = \frac{e\omega}{6\pi R}\mathfrak{e}_z$$

Außen ist das Feld mit dem eines magnetischen Dipols identisch.

Die Gleichung der magnetischen Kraftlinien, etwa in der Meridianebene $y - z$, erhält man durch Auflösung einer linearen Differentialgleichung:

$$y^2 + z^2 = \text{const.}\, y^{2/3}. \qquad (2)$$

Diese Kraftlinien sind in der Fig. 1 dargestellt, die wir noch für andere Zwecke benutzen werden.

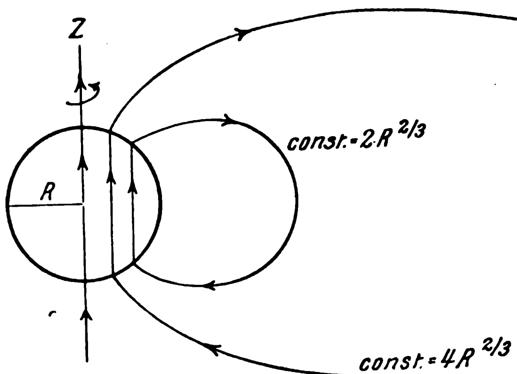


Fig. 1.

§ 2. Magnetfeld ruhender Elektrizität im Felde rotierender ferner Massen. Das modifizierte elektrische Feld.

1. Es ergibt sich sofort aus unseren Fundamentalgleichungen, daß ruhende Elektrizität im stationären Gravitationsfelde mit einem Magnetfeld umgeben ist. Wir werden zeigen, daß im Felde rotierender ferner Massen dieses Magnetfeld (unter Umständen) von genau derselben Art ist, wie wenn die geladenen Körper relativ zu jenen Massen entgegengesetzt rotieren würden; in diesem Punkt haben wir also den Anschluß an das Rowlandsche Experiment (Reziprozität!). Dagegen wird es sich herausstellen, daß das elektrische Feld bedeutende Änderungen erleidet, welche gerade groß werden, wenn die rotierende Hohlkugel zur „Weltkugel" wird; ähnlich wie Thirring abweichende Ergebnisse nicht für die Coriolis-, sondern für die Zentrifugalkraft erhält.

2. Das Feld rotierender ferner Massen ist, wie a. a. O. zitiert, von Thirring bestimmt worden. Es sei mir erlaubt, hier zu bemerken, daß in der Tabelle der kovarianten $g_{\mu\nu}$ auch nach der letzten Korrektur noch Rechnungsversehen enthalten sind, die zwar für die Thirringschen Resultate belanglos sind, für uns aber ausschlaggebend wären. Vor allem muß im Felde (33) statt -1

$$-1 - \frac{2m}{a}\left(1 - \frac{a^2\omega^2}{3}\right)$$

stehen ($m = kM$ „Gravitationsradius"); außerdem heißt der Koeffizient im Felde (12) nicht $\frac{2}{3}$ sondern $\frac{4}{3}$.

Wir brauchen aber die Tabelle der kontravarianten $g^{\mu\nu}$. Diese sei hier angeführt. Es ist

$$\sqrt{g} = 1 + \frac{2m}{a}\left(1 - \frac{a^2\omega^2}{3}\right)$$

und

$$
\left.\begin{array}{ll}
-1+\frac{2m}{a}\left[1+\frac{a^2\omega^2}{3}-\frac{2\omega^2}{15}(z^2+x^2-2y^2)\right], & -\frac{4m}{5a}\omega^2 xy, \\
0, & -\frac{4m}{3a}\omega y, \\
-\frac{4m}{5a}\omega^2 xy, & -1+\frac{2m}{a}\left[1+\frac{a^2\omega^2}{3}-\frac{2\omega^2}{15}(z^2+y^2-2x^2)\right], \\
0, & \frac{4m}{3a}\omega x, \\
0, & 0, \\
-1+\frac{2m}{a}\left(1-\frac{a^2\omega^2}{3}\right), & 0, \\
-\frac{4m}{3a}\omega y, & \frac{4m}{3a}\omega x, \\
0, & 1+\frac{2m}{a}\left[1+a^2\omega^2-\frac{2\omega^2}{15}(2z^2-x^2-y^2)\right].
\end{array}\right\} \quad (3)
$$

Aus Rücksichten der bequemeren Anordnung sind hier vier Zeilen in acht gebrochen worden.

(Es werden dabei reelle Variablen verwendet, dagegen die Indizes wie bei Thirring in der Reihenfolge 1, 2, 3, 0 geschrieben.)

3. In unserem Falle ist also:

$$\mathfrak{v} = -\frac{4m}{3a}\omega[\mathfrak{r}_z \mathfrak{r}].$$

Betrachten wir einen mit $\varrho = \text{const.}$ geladenen (etwa dünnen) Ring (in der Nähe des Mittelpunktes der Hohlkugel mit ihr konzentrisch), so sind die Voraussetzungen I, §, $2,_2$ erfüllt und es gilt einfach:

$$\text{rot}\,\mathfrak{B} = \varrho\mathfrak{v} \qquad \text{div}\,\mathfrak{B} = 0;$$

der ruhende Ring ist also mit einem Magnetfeld umgeben, welches sich aus dem „Konvektionsstrom" $\varrho\mathfrak{v}$ so bestimmt, als ob der Ring mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, also entgegengesetzt, rotieren würde.

Der Strom ist dem Betrage nach:

$$\boxed{\varrho\frac{4m}{3a}\omega\bar{r}} \qquad \bar{r} = \sqrt{x^2+y^2}. \qquad \text{(VI)}$$

Wird die Hohlkugel zur „Weltkugel", setzt man also $\frac{4m}{3a} \sim 1$, so erhält man den richtigen Wert $\varrho\bar{r}\omega$ für den Konvektionsstrom. Auch die Corioliskraft bei Thirring erhält dann den richtigen Wert; dagegen Zentrifugalkraft nur $1/5$ des richtigen Wertes und die Axialkomponente wird groß. Aber auch die Voraussetzung des schwachen Feldes $\frac{m}{a} \sim 0$ ist dann nicht mehr erfüllt. Zu bemerken wäre noch, daß für das Magnetfeld, wie für die Corioliskraft, nur $-g^{0i}$ in Betracht kommen; die Glieder, die auf die Zentrifugalkraft führen, kommen nur für das elektrische Feld in Frage, werden allerdings dort maßgebend.

4. Betrachten wir jetzt in der Mittelpunktsnähe der Hohlkugel und mit ihr konzentrisch eine geladene Kugeloberfläche. Nach der allgemeinen Sprungbedingung I, § $2,_2$ erscheint auf der Kugel ein flächenhafter „Konvektionsstrom" $-\eta\cdot\frac{4m}{3a}\omega\cdot[\mathfrak{r}_z\mathfrak{r}]$. Die Kugel ist also mit einem Magnetfeld umgeben, wie es die Fig. 1 zeigt. Es ist aber statt der Winkelgeschwindigkeit der Wert $\frac{4m}{3a}\omega$ zu nehmen und der Sinn der Kraftlinien ist umgekehrt, als ob die fernen Massen ruhten und die Kugel entgegengesetzt rotierte.

5. Im Rowlandschen Experiment ist das elektrische Feld einfach das Anfangsfeld. Es zeigt sich, daß hier keine Umkehrbarkeit besteht; das elektrische Feld ist abgeändert und diese Abweichung vom gewöhnlichen elektrostatischen Feld wird (wie die Axialkomponente der Zentrifugalkraft bei Thirring) gerade groß und meßbar, wenn die Hohlkugel zur Weltkugel wird. Es kommen hier alle g^{ii} in Anwendung, nicht nur, wie bei der Zentrifugalkraft, g^{00}. Beginnen wir mit den Ausdrücken für Φ^ν. Es ist:

$$
\left\{\begin{array}{l}
\Phi^1 = -\frac{m}{a}\left(1+\frac{a^2\omega^2}{3}\right)+\frac{2}{15}\frac{m}{a}\omega^2(z^2+y^2-2x^2), \\
\Phi^2 = -\frac{m}{a}\left(1+\frac{a^2\omega^2}{3}\right)+\frac{2}{15}\frac{m}{a}\omega^2(z^2+x^2-2y^2), \\
\Phi^3 = -\frac{m}{a}(1+a^2\omega^2)-\frac{2}{15}\frac{m}{a}\omega^2(x^2+y^2-2z^2).
\end{array}\right.
$$

Wir wollen nur in 1. Annäherung rechnen. Da in den Thirringschen Untersuchungen die ersten konstanten Glieder keine Rolle spielen, muß man in 1. Annäherung bis zu den quadratischen Gliedern entwickeln. Bei uns sind aber gerade diese konstanten Glieder in 1. Annäherung weitaus überwiegend; ebenso fällt $\overline{\mathfrak{E}}_0$ ganz weg. Diesen Verlauf des Feldes in der unmittelbaren Nähe der geladenen Kugeloberfläche müssen wir natürlich fortgesetzt denken, damit wir die üblichen Grenzbedingungen im Unendlichen anwenden können. Nach I, § 2,1 lauten Differentialgleichungen und Grenzbedingungen unseres Problems (der Bestimmung des elektrischen Feldes einer geladenen Kugeloberfläche im Felde ferner rotierender Massen) folgendermaßen. Wir führen die Abkürzungen ein:

$$k = \frac{m}{a} \cdot \frac{2}{3} a^2 \omega^2, \quad c = \frac{e}{4\pi} \cdot 2k. \tag{4}$$

Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} &\text{außen} \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = -c \operatorname{div}\left(\frac{z\mathfrak{e}_z}{r^3}\right), \ \operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0, \\ &\text{innen} \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = \operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$\mathfrak{E}$ hat keinen Tangentialsprung (also $\varphi =$ const. auf der Kugel) und den Normalsprung gleich dem von $\mathfrak{E}_0 + 2\mathfrak{E}_{r,0}$:

$$\eta = \frac{e}{4\pi R^2}\left[1 - \frac{2m}{a} - k\left(1 + \frac{2z^2}{R^2}\right)\right]. \tag{5a}$$

Um die Gleichungen zu lösen, setzen wir:

$$\mathfrak{E} = -c\left(\frac{z\mathfrak{e}_z}{r^3} + \operatorname{rot}\mathfrak{f}\right), \tag{6}$$

wo das Vektorpotential $\mathfrak{f}$ durch $\operatorname{div}\mathfrak{f} = 0$ normiert sein soll. Die Gleichung $\operatorname{rot}\mathfrak{E} = 0$ liefert dann:

$$\Delta\mathfrak{f} = \operatorname{rot}\left(\frac{z\mathfrak{e}_z}{r^3}\right).$$

Nun ist aber:

$$\Delta\left(\frac{z}{2r^3}[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z]\right) = -\frac{3z}{r^5}[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z] = \operatorname{rot}\left(\frac{z\mathfrak{e}_z}{r^3}\right),$$

also:

$$\mathfrak{f} = \frac{z}{2r^3}[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z] + \mathfrak{a} \quad \text{mit } \Delta\mathfrak{a} = 0.$$

Zur Befriedigung der Grenzbedingungen müssen wir (schon um Homogenität und Größenordnung in der Nähe der geladenen Kugel zu wahren):

$$\mathfrak{a} = -R^2\frac{z}{2r^5}[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z],$$

also:

$$\mathfrak{f} = \left(\frac{z}{2r^3} - R^2\frac{z}{2r^5}\right)[\mathfrak{r}\mathfrak{e}_z] \quad (\text{mit } \operatorname{div}\mathfrak{f} = 0)$$

nehmen. Zu unserer Lösung können wir natürlich noch eine beliebige Lösung der Gleichungen $\operatorname{rot}\mathfrak{E} = \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$ addieren, und zwar zu demselben Zweck:

$$\frac{e\mathfrak{r}}{4\pi r^3}\left[1 - \frac{2m}{a} - k\right].$$

Alles in (6) eingesetzt, ergibt nun:

$$\boxed{\mathfrak{E} = \frac{e\mathfrak{r}}{4\pi r^3}\left\{1 - \frac{2m}{a} - k - k\left(1 - \frac{3z^2}{r^2}\right) + k\frac{R^2}{r^2}\left(1 - \frac{5z^2}{r^2}\right)\right\} - \frac{ez}{4\pi r^3}\cdot\mathfrak{e}_z\cdot 2k\left(1 - \frac{R^2}{r^2}\right)}. \tag{VII}$$

Die Tangentialkomponente ist an der Kugel $(r = R)$ wirklich $= 0$ und die Normalkomponente hat den durch (5a) vorgeschriebenen Sprung; innen ist das Feld $= 0$. Das elektrische Potential ist gegeben durch:

$$\boxed{\varphi = \frac{e}{4\pi r}\left\{1 - \frac{2m}{a} - k - k\left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right) + k\frac{R^2}{r^2}\left(\frac{1}{3} - \frac{z^2}{r^2}\right)\right\} + \frac{e}{4\pi R}\cdot\frac{2}{3}k}, \tag{VIIa}$$

φ ist auf der Kugel const. $= \frac{e}{4\pi R}\left\{1 - \frac{2m}{a} - k\right\}$.

6. Die Verteilung der Ladung ist durch (5a) gegeben. Man sieht, daß die Ladung von den Polen nach dem Äquator verschoben ist, so etwa wie die Materie durch Zentrifugalkräfte abplattet. Dies betrifft aber nur die „scheinbare Polarisationsladung" im Sinne meiner früheren Arbeiten (siehe auch § 3), wie überhaupt der ganze Vorgang durch einen Dielektrizitätstensor in einem anisotropen Medium sich beschreiben läßt. Die „scheinbare" Gesamtladung ist:

$$e\left(1 - \frac{2m}{a} - \frac{5}{3}k\right).$$

Entsprechend der Verschiebung der Ladung zeigen die elektrischen Kraftlinien nicht mehr den radialen Verlauf, sondern sind gegen den Äquator geneigt. Um diese Neigung festzustellen, untersuchen wir den Verlauf der Kraftlinien in einiger Entfernung von der geladenen Kugel $(r \gg R)$, so daß man die Glieder mit $\left(\frac{R}{r}\right)^2$ fortlassen kann. Die Lösung einer homogenen Differentialgleichung führt zur folgenden Gleichung der elektrischen Kraftlinien in der Meridianebene $y-z$ für positive y, z (sonst symmetrisch):

$$\boxed{\frac{z}{y} = \mathrm{const}\left\{\frac{z^2}{y\,(z^2+y^2)^{3/2}}\right\}^k}, \qquad \text{(VIIb)}$$

wo im Exponenten $\dfrac{k}{1-\dfrac{2m}{a}} \sim k$ gesetzt ist. Für $k = 0$ hat man Geraden. Ferner sind y- und z-Achse für jedes k Kraftlinien. Man ersieht leicht die Abschätzung:

$$\frac{z}{y} < \frac{\mathrm{const.}}{(yz)^k},$$

woraus:

$$y \to \infty \lim\left(\frac{z}{y}\right) = 0.$$

Die Neigung der Kraftlinien muß meßbar werden, wenn die Hohlkugel zur Weltkugel wird (wie die Axialkomponente der Zentrifugalkraft). Nichts Derartiges findet statt, wenn die Hohlkugel ruht und die geladene Kugel in ihrem statischen Feld rotiert; denn dann haben wir im wesentlichen die Lösung des Rowlandschen Experimentes.

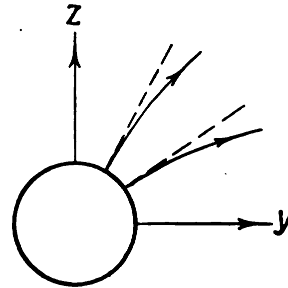


Fig. 2.

§ 3. Magnetfeld ruhender Ladungen im Gravitationsfelde rotierender Kugel. Das modifizierte elektrische Feld.

1. In diesem Falle hat man, wie Thirring a. a. O. bestimmte, wenn man $k = \frac{4}{3} m l^2 \omega$ setzt:

$$g^{\mu\nu} = \begin{Bmatrix} -\left(1-\dfrac{2m}{r}\right), & 0, & 0, & -k\dfrac{y}{r^3}, \\ 0, & -\left(1-\dfrac{2m}{r}\right), & 0, & k\dfrac{x}{r^3}, \\ 0, & 0, & -\left(1-\dfrac{2m}{r}\right), & 0, \\ -k\dfrac{y}{r^3}, & k\dfrac{x}{r^3}, & 0, & 1+\dfrac{2m}{r}. \end{Bmatrix}$$

2. Wir haben also:

$$\mathfrak{v} = -\frac{k}{r^3}[\mathfrak{e}_z \mathfrak{r}] = -k \,\mathrm{rot}\left(\frac{\mathfrak{e}_z}{r}\right)$$

und da der Faktor $\dfrac{k}{r^3}$ nicht konstant ist, gelten die Voraussetzungen I, § 2,2 nicht mehr. Da jedoch $\mathrm{div}\,\mathfrak{v} = 0$ ist, können wir wie dort schreiben:

$$\mathrm{rot}\,\mathfrak{B} = \mathrm{rot}\,[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0] = \varrho\mathfrak{v} + [\mathfrak{E}_0 \,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}] + 2\,(\mathfrak{E}_0\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{v}. \qquad (7)$$

Da ferner die Formeln nur fern von der rotierenden Kugel gelten, so erkennt man, daß die beiden letzten Glieder von höherer Ordnung sind, so daß etwa bei einem ruhenden mit $\varrho = \mathrm{const.}$ geladenen Ring wieder $\varrho\mathfrak{v}$ als „Konvektionsstrom" derart erscheint, als ob der Ring um die Massenkugel entgegengesetzt rotierte; der Betrag dieses Stromes hängt aber nicht nur von $\bar{r}$, sondern von r ab.

3. Exakt läßt sich das Problem für eine geladene Kugeloberfläche lösen, innerhalb welcher und mit ihr konzentrisch eine im Vergleich mit der geladenen Kugel kleine Massenkugel mit ungeheurer Geschwindigkeit rotiert. Dann ist die geladene Kugel mit einem Magnetfeld umgeben, welches, wie wir sehen werden, ganz merkwürdige Eigenschaften hat. Nun kommen die beiden Zusatzglieder in (7) zur Geltung. Es ist:

$$[\mathfrak{E}_0 \,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}] = -\frac{ek}{16\pi}\,\mathrm{rot}\left(\frac{\mathfrak{e}_z}{r^4}\right),$$

$$2\,(\mathfrak{E}_0\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{v} = \frac{ek}{4\pi}\,\mathrm{rot}\left(\frac{\mathfrak{e}_z}{r^4}\right)^{1)}.$$

Die Differentialgleichungen und Grenzbedingungen des Problems lauten somit nach I, § 2,1 wie folgt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{außen} & \mathrm{rot}\,\mathfrak{B} = \dfrac{3}{16}\dfrac{ek}{\pi}\,\mathrm{rot}\left(\dfrac{\mathfrak{e}_z}{r^4}\right), \ \mathrm{div}\,\mathfrak{B} = 0, \\ \text{innen} & \mathrm{rot}\,\mathfrak{B} = \mathrm{div}\,\mathfrak{B} = 0. \end{array}\right\} \qquad (8)$$

$$\left.\begin{array}{l} B_n \text{ ist stetig,} \\ \text{Sprung von } [\mathfrak{n}, \mathfrak{B}] = \\ \qquad = \text{Sprung von } [\mathfrak{n}\,[\mathfrak{v}, \mathfrak{E}_0]] = \eta\mathfrak{v}. \end{array}\right\} \qquad (8a)$$

1) Statt dessen kann man sofort:

$$[\mathfrak{v}\,\mathfrak{E}_0] = \frac{ek}{4\pi}\left(-\frac{\mathfrak{r}z}{r^6} + \frac{\mathfrak{e}_z}{r^4}\right)$$

ausrechnen, und dann unter Benutzung von:

$$-\mathrm{grad}\,\frac{z}{4r^4} = -\frac{1}{4}\frac{\mathfrak{e}_z}{r^4} + \frac{z\mathfrak{r}}{r^6}$$

sogleich zum Schlußresultat — der Differentialgleichung — kommen.

Als Oberflächenstrom erscheint also doch der in 2. erwähnte „Konvektionsstrom". Um die Gleichungen zu lösen, setzen wir:

$$\mathfrak{B} = \frac{3}{16} \frac{ek}{\pi} \frac{\mathfrak{e}_z}{r^4} + \text{grad}\, \varphi, \tag{9}$$

wo φ ein Potential ist. Die Gleichung div $\mathfrak{B} = 0$ führt zu der Poissonschen Gleichung:

$$\Delta \varphi = \frac{3}{4} \frac{ek}{\pi} \frac{z}{r^6},$$

und da:

$$\Delta\left(\frac{z}{r^4}\right) = \frac{4z}{r^6}$$

ist, so haben wir:

$$\varphi = \frac{3}{16} \frac{ek}{\pi} \left(\frac{z}{r^4} + \text{Potentialfunktion}\right).$$

Um die Grenzbedingungen zu befriedigen, nimmt man für diese (durch Rücksichten der Homogenität und Größenordnung geführt):

$$C \frac{z}{Rr^3}.$$

Nun ergibt sich außen für B_n der Wert:

$$-\frac{3}{8} \frac{ek}{\pi R^5} z(1 + C);$$

also muß auch innen das Feld bestehen, und zwar:

$$\mathfrak{B} = -\frac{3}{8} \frac{ek}{\pi R^4} (1 + C)\, \mathfrak{e}_z. \tag{10}$$

Dann erleidet $[\mathfrak{n}, \mathfrak{B}]$ den Sprung:

$$-\frac{3}{16} \frac{ek}{\pi R^5} (4 + 3C)\, [\mathfrak{e}_z, \mathfrak{r}],$$

und da dieser nach (8a) $= -\frac{e}{4\pi R^2} \cdot \frac{k}{R^3} [\mathfrak{e}_z, \mathfrak{r}]$ sein muß:

$$C = -\tfrac{8}{9}.$$

Alles in (9) und (10) eingesetzt, erhalten wir folgende Lösung:

$$\boxed{\begin{aligned} &\text{außen} \quad \mathfrak{B} = \frac{3ek}{16\pi} \left\{ \frac{\mathfrak{e}_z}{r^4} + \text{grad}\left(\frac{z}{r^4} - \frac{8}{9R} \cdot \frac{z}{r^3} \right) \right\} \\ &\text{innen} \quad \mathfrak{B} = -\frac{ek}{24\pi R^4} \cdot \mathfrak{e}_z \end{aligned}} \tag{VIII}$$

4. Dieses Magnetfeld erscheint als Superpositionsfeld von zwei Feldern:

$$\mathfrak{B}_1 = \begin{cases} \dfrac{3}{16} \dfrac{ek}{\pi} \left\{ \dfrac{\mathfrak{e}_z}{r^4} + \text{grad} \dfrac{z}{r^4} \right\}, \\ \text{bzw.} -\dfrac{3}{8} \dfrac{ek}{\pi R^4} \mathfrak{e}_z \end{cases}$$

und

$$\mathfrak{B}_2 = \begin{cases} -2 \cdot \dfrac{e}{12\pi} \left(\dfrac{k}{R^3}\right) R^2 \text{grad} \dfrac{z}{r^3}, \\ \text{bzw.}\ 2 \dfrac{e}{6\pi R} \left(\dfrac{k}{R^3}\right) \mathfrak{e}_z. \end{cases}$$

Das Feld $\mathfrak{B}_1$ hat kreisförmige Kraftlinien (wie man es durch Lösung einer linearen Differentialgleichung erkennt) und zwar ist der Sinn der magnetischen Kraftlinien wirklich so, als ob die geladene Kugel um die Massenkugel entgegengesetzt rotieren würde (Fig. 3). Dieses Feld genügt bereits fast

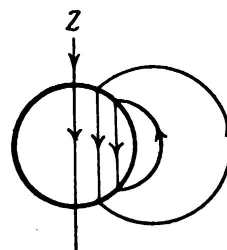


Fig. 3.

allen Bedingungen, liefert aber dreifachen Wert des Flächenstromes. Danach ist es klar, daß man, um den richtigen Wert des Stromes zu erhalten, ein Rowlandsches Feld addieren muß, welches den doppelten Strom liefert, und zwar so, als ob die geladene Kugel gleichsinnig mit der Massenkugel rotieren würde. Der Vergleich mit (V) zeigt sofort, daß das das Feld $\mathfrak{B}_2$ ist.

Weit von der geladenen Kugel ist nur dieses Rowlandsche Feld maßgebend; das Magnetfeld entspricht also merkwürdigerweise dem Felde der gleichsinnig mit der Massenkugel rotierender geladenen Kugel. In der Nähe der geladenen Kugel überlagert sich aber jenes Feld mit kreisförmigen Kraftlinien und wird überwiegend, so daß das Feld wirklich so ist, als ob die geladene Kugel um die Massenkugel entgegengesetzt rotieren würde. Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, daß das Magnetfeld auf einer gewissen Fläche $\equiv 0$ sein und dann umkehren muß; der Strom reicht also nicht aus, um das Feld gleichsinnig zu erhalten. Nichts Ähnliches findet statt, wenn die geladene Kugel im statischen Feld der Massenkugel rotiert; denn dann haben wir im wesentlichen die Rowlandsche Lösung. Daß aber beide Fälle etwas Grundverschiedenes darstellen, ist aus folgendem Grunde klar. Das Feld der rotierenden Kugel ist derart, daß es im Unendlichen gegen das Galileische konvergiert; in diesem mächtigen Untergrund ruht bei uns die geladene Kugel, bei Rowland dagegen rotiert sie in ihm. Die

Umkehrfläche des Magnetfeldes ist ein Rotationsoval 6. Ordnung, dessen Hauptmeridian ein zirkulares Oval ist:

$$(y^2+z^2)\left\{1+\left(\frac{4}{9R}\right)^2(y^2+4z^2)\right\}^2 = \\ =\left(\frac{8}{9R}\right)^2(y^2+2z^2)^2.$$

Wie die Fig. 4 zeigt, findet die Umkehr bereits in ziemlicher Nähe der geladenen Kugel statt.

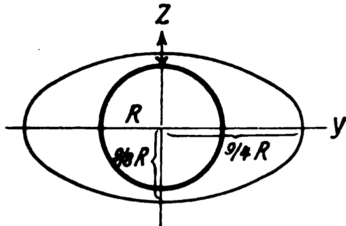


Fig. 4.

5. Das elektrische Feld erfährt in diesem Falle Modifikation nur durch das statische kugelsymmetrische Feld. Wie in meinen früheren Arbeiten auseinandergesetzt ist, läßt sich hier die Sachlage unter dem Gesichtspunkt der „inhomogenen Polarisation" und der „scheinbaren Ladung" verstehen. Die veränderliche „Dielektrizitätskonstante" ist dabei:

$$\boxed{\varepsilon = 1 - 2\Phi}, \qquad \text{(IX)}$$

wo Φ das Newtonsche Potential $-\frac{m}{r}$ ist.

Die Gleichungen des elektrischen Feldes lauten:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} = 0, \quad \operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho\left(1-\frac{2m}{r}\right)+\frac{2m}{r^2}\cdot E_0^r. \quad (11)$$

Bei flächenhafter Verteilung der Ladung hat man noch zu verlangen, daß die Tangentialkomponente von $\mathfrak{E}$ stetig und die Normalkomponente den Sprung von $\mathfrak{E}_0\left(1-\frac{2m}{r}\right)$ erleidet.

Das erste Glied von (11) ist

$$\varrho(1+2\Phi) \sim \frac{\varrho}{\varepsilon} = \text{„scheinbare Ladung"}.$$

Die Bedeutung des 2. Gliedes kommt bei flächenhafter Verteilung zum Vorschein. Betrachten wir speziell eine geladene Kugeloberfläche, so lauten die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \operatorname{rot}\mathfrak{E} = 0, \quad \operatorname{div}\mathfrak{E} = \frac{me}{2\pi}\cdot\frac{1}{r^4}, \\ \text{Sprung von } E_n = \eta\left(1-\frac{2m}{R}\right). \end{array}\right\} \quad (12)$$

Als Lösung findet man sogleich:

$$\boxed{\mathfrak{E} = \frac{e\mathfrak{r}}{4\pi r^3}\left(1-\frac{2m}{r}\right)} = \frac{e\mathfrak{r}}{4\pi r^3}(1+2\Phi). \quad (X)$$

Das elektrische Potential ist:

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{\varphi = \frac{e}{4\pi r}\left(1-\frac{m}{r}\right)} = \\ = \frac{e}{4\pi r}(1+\Phi) = \varphi_0(1+\Phi). \end{array}\right\} \quad (Xa)$$

Das Potential ist auf der Kugel const. und innen ist das Feld = 0. Es ist schließlich:

$$\mathfrak{E} \backsim \frac{\left(\frac{e}{\varepsilon}\right)\mathfrak{r}}{4\pi r^3},$$

wo $\frac{e}{\varepsilon}$ die „scheinbare Ladung ist"; diese Tatsache ist analog der Wirkung der Ladung im Medium mit veränderlicher „Dielektrizitätskonstanten": die Ladung kommt immer mehr zur Geltung, wegen $\varepsilon \to 1$.

Zusammenfassung.

Die allgemeinen Gleichungen der Elektrodynamik im schwachen Gravitationsfelde, die im Falle der räumlichen Isotropie des metrischen Feldes früher vom Verf. abgeleitet und auf die Form der Maxwellschen Gleichungen in einem inhomogenen Medium gebracht worden sind, werden im I. Teil dieser Arbeit diskutiert. Im Falle der „speziellen Gravitationsfelder" führen sie zu den bereits von H. A. Lorentz aufgestellten Gleichungen für den mitbewegten Beobachter (deren Ableitung aber nur auf die Translation des Bezugssystems zugeschnitten war) und lassen sich auch mit den Gleichungen der spez. Relativitätstheorie in Einklang bringen. Ferner werden die Gleichungen der Elektrostatik im stationären Gravitationsfeld in aller Allgemeinheit, d. h. auch für das räumlich anisotrope metrische Feld, aufgestellt und die Fälle aufgesucht, in welchen das Magnetfeld der ruhenden Ladungen direkt aus dem gravitationellen „Konvektionsstrom" sich bestimmt, was für die Hauptaufgabe der Arbeit benötigt wird.

Im II. Teil werden dann die allgemeinen Gleichungen auf konkrete Beispiele der Elektrostatik im stationären Gravitationsfelde angewendet. Als Einführung dient die Bestimmung des Magnetfeldes einer rotierenden geladenen Kugeloberfläche (das Rowlandsche Experiment), die sich nach unseren Gleichungen für den mitbewegten Beobachter wie für den ruhenden gestaltet.

Den Hauptteil dieser Arbeit bilden sodann Beispiele, die zum Ziele haben, die bekannten Untersuchungen von Thirring über die Mechanik hinaus auf die Elektrodynamik auszudehnen und im Zusammenhang damit auch das Problem der Relativität der Bewegung zu berühren. Es zeigt sich nun, daß im metrischen Felde rotierender ferner Massen zwar das Magnetfeld eines ruhenden geladenen Ringes oder einer ruhenden geladenen Kugeloberfläche von genau derselben Art ist, als ob diese geladene Kugel entgegengesetzt im statischen Feld rotieren würde (Relativität der Bewegung!). Aber das elektrische Feld z. B. der geladenen Kugel ist bedeutend modifiziert (und das entspricht den Resultaten Thirrings über die Achsialkomponente der Zentrifugalkraft); diese Modifikationen sind: Verschiebung der „Polarisationsladung" gegen den Äquator und entsprechend Neigung der Kraftlinien gegen diesen. Diese Erscheinungen müssen gerade meßbar werden, wenn die Hohlkugel zur „Weltkugel" wird (wie jene Achsialkomponente). Es ist dabei zu bemerken, daß man hier in formaler Hinsicht mit dem dielektrisch anisotropen Medium zu tun hat.

Das zweite Problem ist die Bestimmung des Magnetfeldes einer ruhenden geladenen Kugel im metrischen Felde der mit ihr konzentrisch rotierenden Massenkugel. Das Problem läßt sich (wie das erste) exakt lösen, wobei man die merkwürdige Erscheinung der Umkehr des Magnetfeldes erhält. Das durch das statische Feld modifizierte elektrische Feld wird unter dem Gesichtspunkt der „scheinbaren Ladung" und der „inhomogenen Polarisation" erörtert.

(Eingegangen 12. Mai 1925.)

Über das Drosselkreuz im Hochvakuum.

Von C. Benedicks und G. Phragmén.

1. Einleitung.

In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von E. Rumpf[1]) wurde geschlossen, daß die Wirkung eines thermoelektrischen Drosselkreuzes im Vakuum größtenteils verschwinden sollte. Nun ist von C. Benedicks[2]) das Drosselkreuz — die einfache Anordnung, welche von einer großen Reihe früherer Forscher benutzt wurde[1]) — zwar wegen naheliegender Fehlerquellen keineswegs in den Vordergrund gestellt, wenn es sich um den Existenzbeweis der Thermoströme im homogenen Kreise handelte; der erwähnte negative Befund erschien nichtsdestoweniger sehr bemerkenswert. Zwar hat E. Rumpf[2]) später die fragliche Schlußfolgerung fallen lassen, indem das Ausbleiben des Effektes auf einer mangelnden Wärmeübertragung im Vakuum zurückgeführt wurde. Es erschien jedoch von Interesse einen inzwischen geplanten Versuch auszuführen, wo die Wärmeübertragung zum Drosselkreuz in zuverlässiger Weise durch hochfrequente Ströme zu erreichen war.

2. Versuchsanordnung.

Als Material wurde (reinster Acheson-)Graphit gewählt, und zwar aus dem Grunde, weil dieser Stoff beträchtlich weniger als die Metalle abhängig sein dürfte von einer Kaltbearbeitung der Oberfläche — die als nächstliegende Fehlerquelle gelten kann. Zwar ist ja eine gewisse Plastizität vorhanden (verhältnismäßig leichte Parallelorientierung der Graphitblätter!), dieselbe ist aber so gering, daß schon ein ganz geringer Druck mit einer Nadelspitze Splitter hervorruft; die bei der Bearbeitung von Graphit reichlich entstehende Staubwolke weist auch auf eine erhebliche Sprödigkeit hin. Wenn beim Zusammenbringen zweier Graphitstäbe eine Deformation der Oberflächenschicht vorkommt, muß sie demnach außerordentlich geringfügig sein. Daß eine bei der Bearbeitung von Graphit vermutete, röntgenographisch feststellbare Veränderung auch nach kräftiger Bearbeitung nicht vorhanden ist, wurde neuerdings von F. Rinne dargelegt[3]).

Ein Vorzug des Graphits ist ja auch die Unmöglichkeit einer leitenden Oxydschicht — wie sie bei oxydablen Metallen vorkommt.

Der Graphit wurde in der Form 20 cm langer, 4,0 dicker Rundstäbe benutzt, die am Ende (30 mm) auf einem Durchmesser von 2,3 mm eingeengt waren.

Zwei solche Stäbe A, A' (Fig. 1) bildeten ein Drosselkreuz im Zentrum eines kugeligen Glasballons B, der mit 5 Rohrstutzen versehen war. In den zwei längeren Stutzen C, C' waren die Graphitstäbe bei D, D' wassergekühlt eingekittet. Die Stäbe wurden geheizt durch die

1) E. Rumpf, Das Verschwinden des Benedicks-Effektes im Vakuum. Phys. Zeitschr. **24**, 437, 1923.

2) C. Benedicks, Ann. d. Phys. (4) **55**, 1, 103, 1918.

1) Vgl. C. Benedicks, Kritische Studien der Literatur betreffend Thermospannungen im einmetallischen Kreise. Arkiv f. Matematik, Astronomi och Fysik, Stockholm, **14**, Nr. 20, 1—61, 1919.

2) E. Rumpf, Der Benedicks-Effekt im Vakuum. Phys. Zeitschr. **25**, 400, 1924.

3) F. Rinne, Zentralbl. f. Min. 1924, 513.

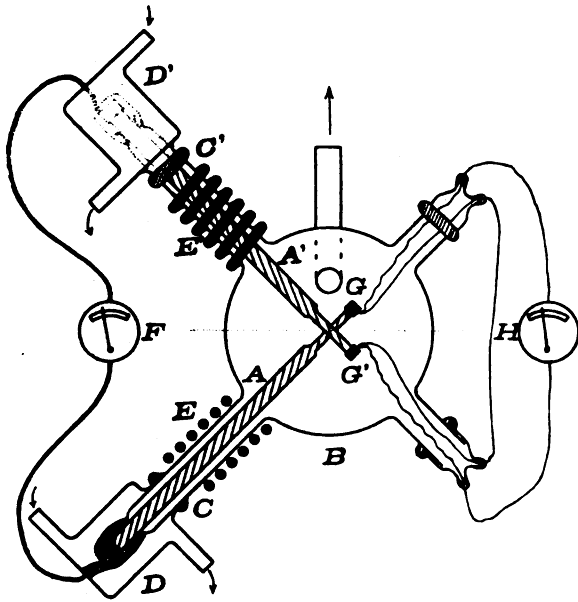


Fig. 1.

Spule E oder E', welche von hochfrequentem Wechselstrom durchflossen waren.

Die Spannung des Drosselkreuzes wurde an dem Millivoltmeter F abgelesen. Behufs Temperaturorientierung waren die freien Enden des Kreuzes mit glimmerisolierten, gut angepaßten Kupferschuhen G, G' umgeben, an welche zwei Konstantan-Kupfer-Thermoelemente angelötet waren; ein zweites Millivoltmeter H ergibt die Temperaturdifferenz der Enden. Von dem Wechselstrom waren die Thermoelemente unbeeinflußt.

Evakuiert wurde mit einem Aggregat von Quecksilberdampfstrahlpumpen. Zur Druckbestimmung diente ein Manometer nach Mc Leod, das 10^{-5} mm noch abzuschätzen gestattete. Das erhaltene Vakuum war schließlich ein vorzügliches, indem in der Mc Leod-Kapillare überhaupt keine Luft zu beobachten war.

Der gemessene Druck ist demnach auf weniger als 10^{-5} mm zu schätzen; allerdings konnte der Druck im Behälter B ein wenig höher sein.

3. Resultat.

A. Aus der Fig. 2, welche das bei $p < 10^{-5}$ mm Hg erhaltene Hauptresultat darstellt, ist folgendes ersichtlich.

1. Eine Thermospannung E des Drosselkreuzes ist offenbar vorhanden.

Dieselbe erscheint allerdings von der vorangehenden Erhitzung stark abhängig. Diese beruht aber nur darauf, daß wegen der Art der Wärmezuführung der bei der Drosselstelle liegende Teil des Graphitstabes schneller erhitzt wird, als das Ende, wo die Schuhe des Thermoelementes angebracht sind; die beobachtete Temperaturdifferenz $\triangle T$ ist also hier zu klein. Während des Abkühlens bleibt umgekehrt die Temperatur des Endes etwas höher. Die richtige Temperaturdifferenz muß demnach auf einer zwischenliegenden Kurve (wie der gestrichelten) liegen, welche jedoch den während der Abkühlung beobachteten Punkten näher liegen muß.

2. Wenn auch die Lage der gestrichelten Kurve nicht genau feststellbar ist, stellt sie doch offenbar annähernd eine Kurve 3. Grades dar. Der Umstand, daß bei einer Erhitzung schließlich auch der Kontakt Graphit—Kupfer bei D, bzw. D' wärmer wird — was einen zu E entgegengerichteten Ausschlag ergibt —, wird die Krümmung der beobachteten Kurve nur verringern können.

Diese Feststellung ist wichtig, indem die Annahme, daß E durch eine heterogene (kaltbearbeitete, oder etwa gashaltige) Oberflächenschicht vorgetäuscht sei (wie von E. Rumpf anfangs angenommen), eine lineare Beziehung zwischen E und $\triangle T$ erfordert, während die im homogenen Kreis — wie von C. Benedicks[1]) besonders für Hg dargelegt wurde — zu beobachtende E eine Funktion 3. Grades sein muß.

Daraus geht hervor, daß wenn eine Heterogenität der Oberfläche mitspielt, dies doch in außerordentlich geringem Maße der Fall ist; wesentlich muß es sich um eine Thermospannung 1. Art handeln.

3. Für genau denselben Acheson-Graphit (bei nahezu denselben Dimensionen und Druckverhältnissen der Stäbe) erhielt C. Benedicks[2]) bei Atmosphärendruck $E = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Volt bei $\triangle T = 18^0$. Diese Beobachtung ist in Fig. 2 als schräges Kreuzchen eingetragen; sie stimmt gut

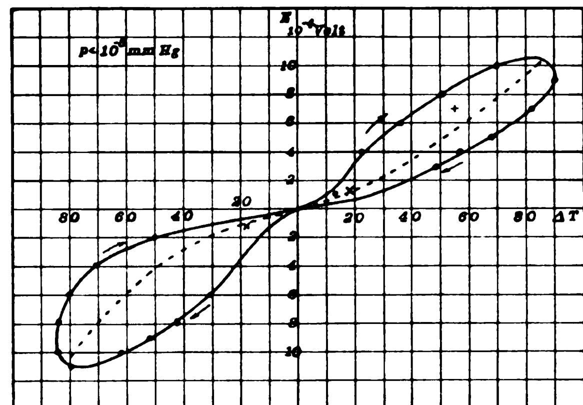


Fig. 2.

1) C. Benedicks, Ann. d. Phys. (4), **62**, 185, 1920.
2) C. Benedicks, Ann. d. Phys. (4), **55**, 72, 1918.

zu der (unabhängig gezogenen) gestrichelten Kurve — welche für $\triangle T = 18^0$ $E = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Volt ergibt. Da keine Vorsichtsmaßnahmen getroffen wurden, um genau denselben Druck an der Drosselstelle zu erhalten, ist jedoch dieser guten Übereinstimmung kein größeres Gewicht beizulegen; doch ist zu bemerken, daß bei Graphit E gegen eine Veränderung des Anlegedrucks verhältnismäßig wenig empfindlich ist.

Die im Hochvakuum erhaltene Thermospannung stimmt jedenfalls mit der seinerzeit bei Atmosphärendruck beobachteten der Größenordnung nach vollständig überein.

B. Nach dem Zulassen des Vorvakuums wurden Messungen bei $p = 4{,}5$ mm Hg angestellt, bei sonst unveränderten Bedingungen. Dieselbe Energiezufuhr wie früher ergab nunmehr, wegen des erhöhten Wärmeverlustes, nur einen Höchstwert der Temperaturdifferenz von 55^0 (im Vakuum 90^0). Der entsprechende Wert von E war $7 . 10^{-4}$ Volt. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist dieser Wert (als + eingetragen) ein wenig höher, als es der gestrichelten Kurve entspricht (etwa $5 . 10^{-4}$). Bei vergrößertem Wärmeverlust muß der einer gegebenen $\triangle T$ entsprechende E-Wert offenbar höher werden, da ja die $\triangle T$ der freien Enden von der Wärmeabfuhr stärker beeinflußt werden als die wirkliche $\triangle T$ an der Drosselstelle.

C. Es wurde schließlich eine Beobachtungsreihe bei $p = 750$ mm vorgenommen, unter sonst unveränderten Umständen. Die dadurch weiter gesteigerte Wärmeabfuhr äußerte sich darin, daß nunmehr nur eine Höchsttemperatur $\triangle T = 45^0$ zu erreichen war. Beobachtet wurde dabei $E = 18 . 10^{-4}$ Volt, also eine nicht unwesentliche Steigerung. Dieselbe steht aber mit dem erhöhten Wärmeverlust in Übereinstimmung: da die Wärme etwa der Stabmitte zugeführt wird, muß durch eine gesteigerte Konvektion usw. nicht nur das freie, verjüngte Ende (bei G), sondern auch das Ende D eine niedrigere Temperatur annehmen; dadurch eine verminderte von Graphit—Kupfer herrührende, entgegengesetzt gerichtete Spannung; demgemäß weitere Erhöhung von E.

Hinzugefügt sei noch, daß wenn bei sonst unveränderten Verhältnissen eines im Vakuum befindlichen Drosselkreuzes die Luft zugelassen wird, die dabei auf der Oberfläche absorbierte Luftmenge eine Verminderung der Drosselfläche recht plausibel erscheinen läßt — was eine Steigerung von E bedeutet; ebenso umgekehrt. Genaue quantitative Versuche durchzuführen, muß außerordentlich schwierig sein.

Die mitgeteilten, ziemlich unvollständigen Versuche konnten wegen anderer Umstände nicht, wie sonst beabsichtigt, weiter fortgesetzt werden. Aus ihnen dürfte jedoch ziemlich klar folgendes hervorgehen.

Schlußfolgerungen.

1. Eine Abhängigkeit der gemessenen Charakteristik eines Drosselkreuzes von dem Luftdruck ist aus mehreren Gründen erklärlich; so muß z. B. — in Anbetracht der empfindlichen Natur der Drosselstelle — eine im Vakuum verbesserte Berührung eine Herabsetzung der Thermospannung E herbeiführen.

2. Im Hochvakuum (etwa 10^{-5} Hg) ergab ein Drosselkreuz aus Graphit jedenfalls sehr erhebliche Ausschläge, welche mit den früher bei Atmospärendruck gefundenen, bzw. bei $p = 4{,}5$ mm erhaltenen, recht gut übereinstimmen.

3. Für Graphit im Hochvakuum ergab sich, daß E durch eine Funktion 3. Grades der Temperaturdifferenz annähernd darstellbar ist. Dies ist für die Thermokraft im homogenen Kreise charakteristisch, und spricht entschieden gegen einen nennenswerten Einfluß einer hypothetischen Oberflächenschicht.

Stockholm, Metallographisches Institut 1925.

(Eingegangen 25. Mai 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Theorien des Compton-Effektes. I.

Von Gregor Wentzel.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Schon bei den ersten Untersuchungen der Streuung von γ-Strahlen, die heute mehr als 20 Jahre zurückliegen, wurde die Tatsache bemerkt, daß die gestreuten γ-Strahlen weicher, d. h. leichter absorbierbar sind als die Primärstrahlen[1]), und daß diese Härteverringerung mit zunehmendem Streuwinkel stärker wird[2]). Auch bei den Röntgenstrahlen wurde noch vor der Zeit der Röntgenspektroskopie festgestellt, daß mit dem Streuungsprozeß eine Abnahme der Härte verbunden ist[3]). Bei Gelegenheit einer Diskussion des gesamten experimentellen Materials gelangte A. H. Compton[4]) 1922 zu dem Schluß, daß Röntgen- und γ-Strahlen bei der Streuung eine Wellenlängenvergrößerung erleiden, die in dem Wellenlängenbereich von 0,7 bis 0,025 Å. bei einem Streuwinkel von 90° konstant rund 0,03 Å. beträgt. Zugleich veröffentlichte er Spektrometerkurven der Streustrahlung, welche den ersten spektroskopischen Nachweis der Wellenlängenänderung erbrachten. In derselben Arbeit wies Compton auf die Unmöglichkeit hin, diese Tatsache aus der klassischen elektrodynamischen Streuungstheorie zu erklären, und skizzierte eine Theorie derselben auf Grund der Vorstellung von energie- und impulsbegabten Lichtquanten. Nach dieser Theorie[5]) muß die Impulsänderung, die das Lichtquant bei der Streuung (Richtungsänderung) erleidet, durch einen Rückstoß auf das streuende Elektron kompensiert werden; bei diesem Stoß geht aber Energie verloren, was sich in einer Erniedrigung der Frequenz, bzw. in einer Erhöhung der Wellenlänge äußert. Für die Wellenlängenänderung (in Å.) erhält Compton den Ausdruck:

$$\triangle \lambda = 0{,}0484 \cdot \sin^2 \frac{\Theta}{2} \qquad (1)$$

(Θ = Streuwinkel). Unabhängig von Compton entwickelte P. Debye genau die gleiche Theorie[6]).

In Würdigung seiner Bedeutung für das Problem Wellentheorie — Lichtquantentheorie ist der Compton-Effekt seitdem von vielen Forschern untersucht worden. Wir können hier nur einige der wichtigsten experimentellen Fortschritte erwähnen. P. A. Ross[7]) fand photographisch in der Streustrahlung außer der „verschobenen" Linie, deren Wellenlänge genau um den theoretischen Wert (1) vergrößert war, noch eine schwache „unverschobene" Linie, d. h. eine Linie von der Wellenlänge der Primärstrahlung. Die Winkelabhängigkeit der Wellenlängenänderung wurde von Compton[8]) untersucht und in Übereinstimmung mit der theoretischen Formel (1) befunden. Compton und Woo[9]) wiesen ihre Unabhängigkeit von der chemischen Natur des Sekundärstrahlers nach. Dagegen konnte W. Duane[10]) lange Zeit hindurch in der Streustrahlung überhaupt keine Linie entdecken, welche der Comptonschen Formel (1) entsprach; er erhielt nur die Primärwellenlänge und außerdem eine etwas weichere Strahlung, die aber nicht der Formel (1) gehorchte und die Duane als „tertiäre" Strahlung deutete, d. h. als kontinuierliches Röntgenspektrum, emittiert von den durch die Primärstrahlung ausgelösten Photoelektronen. Man suchte zeitweise die Widersprüche zwischen Comptons und Duanes Ergebnissen dadurch aufzuklären, daß man den Einfluß des die Apparatur umgebenden Holzkastens auf die Streustrahlung untersuchte[10]). Die Diskussion hierüber dürfte aber bald ihr Ende finden, da Duane selbst sich neuerdings von der Realität des Compton-Effektes überzeugt hat[10]). Die früheren Mißerfolge erklärt er aus dem Umstand, daß seine Primärstrahlung unter zu großem Öffnungswinkel auf den Sekundärstrahler auffiel, daß infolgedessen der Streuwinkel Θ über einen größeren Bereich variierte und die Comptonsche Linie nach (1) verwischt wurde. Nachdem Duane selbst (bei kleinerem Öffnungswinkel) die Anwesenheit der nach (1) verschobenen Linie (neben der unverschobenen) festgestellt hat, ist wohl an der Realität des Compton-Effektes nicht mehr zu zweifeln. Einzelheiten der experimentellen Resultate werden wir bei der Besprechung der verschiedenen theoretischen Probleme nachtragen.

Wir befassen uns in dem vorliegenden ersten Teil dieses Berichtes nur mit der Theorie der „verschobenen" Linie. Dazu stellen wir uns mit Compton vor, daß die Röntgenstrahlen an freien Elektronen (in einem „Elektronengas") gestreut werden. Tatsächlich ist die Bindung der Elektronen in leichten Elementen gegenüber der großen (photoelektrischen) Energie harter Röntgenstrahlen verschwindend gering, so daß wir Sekundärstrahler wie Graphit, Paraffin, Aluminium in erster Näherung als „Elektronengas" idealisieren können. Auf die Versuche, auch die Bindung der streuenden Elektronen zu berücksichtigen, werden wir in einem später folgenden III. Abschnitt zu sprechen kommen.

Qualitativ ergibt auch die elektromagnetische Wellentheorie der Lichtstreuung eine Wellenverlängerung beim Streuungsvorgang. Das kommt zwar in der Streuungstheorie von J. J. Thomson nicht zum Ausdruck, da in dieser der magnetische Feldvektor und damit der Strahlungsdruck vernachlässigt wird. Rechnet man aber genauer, so wird auch klassisch das Elektronengas durch den Strahlungsdruck in der Primärrichtung in Bewegung gesetzt, und

die Wellenlänge erscheint durch Dopplereffekt vergrößert (vgl. I. Abschnitt, § 2). Dieser Dopplereffekt hat auch die gleiche Winkelabhängigkeit wie der Compton-Effekt (1)[4], aber seine Größe ist nicht wie in (1) durch eine universelle Konstante gegeben. Die Konstante des Comptonschen Gesetzes (1) drückt sich aber folgendermaßen durch die Elementar-Konstanten aus:

$$0{,}0484\,\text{Å} = 2 \cdot \frac{\text{Plancks Wirkungsquantum}}{\text{Elektronenmasse} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit}}.$$

Da hier die Plancksche Konstante h eingeht, ergibt sich unabweislich, daß man nur mit Hilfe von Quantenprozessen zur Comptonschen Formel gelangen kann, d. h. im Gebiet der kurzen Wellen kann der Mechanismus des Strahlungsdruckes nicht mehr klassisch beschrieben werden, hier greifen die Quanten ein. In welcher Weise nun dieses Eingreifen vor sich geht, wie man sich den Mechanismus des Strahlungsdruckes (des „Rückstoßes“) im einzelnen zu denken hat, darüber gibt es verschiedene Meinungen. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei der Theorie des Planckschen Hohlraumspektrums: die Richtigkeit der Planckschen Formel wird allgemein anerkannt, aber ihre Ableitung gelingt auf verschiedensten Wegen, auf Grund der verschiedensten Modellvorstellungen und Quantenhypothesen. Als Extreme kann man wohl Plancks zweite Theorie als möglichst klassische und Einsteins Ableitung von 1916 als extrem lichtquantenhafte ansehen; dazwischen gibt es alle möglichen Varianten. Beim Problem des Compton-Effektes haben wir als Analogon der Einsteinschen Ableitung die Lichtquantentheorie von Compton[5]) und Debye[6]) anzusehen, die sich ebenso wie jene durch äußerste Einfachheit und Eleganz auszeichnet. Man kann sich aber auch die Aufgabe stellen — das haben K. Försterling[11]) und O. Halpern[12]) getan —, den Strahlungsdruck so weitgehend wie möglich aus der elektromagnetischen Wellentheorie zu berechnen und das Ergebnis, die Comptonsche Formel (1), durch einen möglichst unscheinbaren Quanteneingriff zu erzwingen. Ganz neuartige dualistische Vorstellungen, die darauf hinzielen, Wellen- und Quantenvorstellungen zu vereinen, sind kürzlich von Bohr, Kramers und Slater[13]) entwickelt worden; hierbei wird das Hauptgewicht auf die Wellenvorgänge gelegt; die Lichtquantenprozesse sind mit jenen nur lose statistisch verknüpft. Die verschiedenen Auffassungen des Strahlungsdruckmechanismus führen natürlich zu verschiedenen Konsequenzen hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßelektronen; hier ist eine experimentelle Entscheidung möglich. C. T. R. Wilson[14]) und W. Bothe[15]) fanden nämlich unabhängig voneinander in den Nebelspuren der von Röntgenstrahlen ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen kurze, nach vorn gerichtete Spuren, die sie nach der Größenordnung und Wellenlängenabhängigkeit ihrer Reichweite mit den Compton-Debyeschen Rückstoßelektronen identifizierten (Bothe deutete sie erst fälschlich als H-Strahlen). Wir werden über die verschiedenen Theorien und ihre experimentelle Prüfung im I. Abschnitt berichten.

Während sich in der Wellentheorie Frequenz- und Intensitätsverhältnisse aus den gleichen Überlegungen ergeben, stellt die Intensitätsfrage in der Quantentheorie ein besonderes Problem dar, dessen Lösung in der Regel viel unsicherer und logisch weniger befriedigend ist. Als einziger Wegweiser dient hier das Bohrsche Korrespondenzprinzip, das allgemein gesprochen aussagt, daß qualitativ die klassische Intensitätsberechnung für die Quantenvorgänge verbindlich ist; in dem Grenzfalle, wo die klassisch und quantentheoretisch berechneten Frequenzen identisch werden, werden auch die so berechneten Intensitäten exakt richtig. In unserem Falle, wo es sich um die Intensitätsverteilung der in verschiedene Richtungen gestreuten Strahlung handelt, sind die Aussagen des Korrespondenzprinzips besonders mager und haben auch dementsprechend vielfältige Auslegungen gefunden. Während aber in der Frequenzfrage die verschiedenen Theorien zur gleichen Endformel (1) führen, ist das Ergebnis in der Intensitätsfrage durchaus kein eindeutiges. Wir werden aber zeigen können, daß nur eine der bisher aufgestellten Intensitätsformeln, nämlich die von Compton selbst herrührende, mit dem Experiment verträglich ist. Der experimentelle Befund geht dahin, daß bei γ-Strahlen eine Unterdrückung der rückwärtigen Streustrahlung ($\Theta > \pi/2$) stattfindet; dies hat erstens eine Asymmetrie der Intensitätsverteilung zur Folge, die Streustrahlung geht überwiegend einseitig nach vorn; zweitens bleibt die gesamte Sekundärintensität unter dem Werte, den Thomson aus der elektromagnetischen Theorie berechnet. In diesen Abweichungen von der Thomsonschen Theorie, deren Entdeckung fast ebenso lange zurückliegt wie die der Härteverringerung[16]), wurden schon früher Anzeichen von Quanteneingriffen vermutet[17]), und sowohl Compton[5]) als Debye[6]) führten dieselben als starkes Argument zugunsten ihrer Rückstoßtheorie an. — Kennt man einmal die Intensitätsverteilung der Streustrahlung, so ist damit zugleich auch die Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßelektronen bekannt. Hier kann die Theorie wiederum

an den Wilsonschen Nebelspuren geprüft werden. Wir werden das Problem der Intensitätsverteilung und zugehörige Fragen im II. Abschnitt besprechen.

Im III. Abschnitt endlich möchten wir alle diejenigen Untersuchungen zusammenfassen, die auf eine modellmäßige Verfeinerung der Theorie hinzielen. Hierher gehört in erster Linie der interessante Versuch von Compton[18]), die Bindung der streuenden Elektronen zu berücksichtigen und dadurch die Natur der Duaneschen „Tertiärstrahlung" aufzuklären. Da aber die Realität der letzteren durch die neuesten experimentellen Untersuchungen[10]) in Zweifel gestellt ist, halten wir es für angemessen, die Besprechung dieses Problems sowie der Anwendungen der Theorie (IV. Abschnitt) auf einen späteren Zeitpunkt zu vertagen.

I. Abschnitt.

Die Wellenlängenänderung.

§ 1. Die Lichtquantentheorie.

Wir beginnen mit der Theorie von Compton[5]) und Debye[6]), welche den Vorzug größter Einfachheit und völliger innerer Konsequenz besitzt. Sie betrachtet mit Einstein Lichtstrahlen von der Frequenz ν und der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ als Korpuskeln, die sich mit der Geschwindigkeit c bewegen und die Energie $h\nu$ sowie den Impuls $h\nu/c = h/\lambda$ in der Bewegungsrichtung besitzen.

Fig. 1 erläutert die kinematischen Verhältnisse: ein Lichtquant von der Energie $h\nu_0$ trifft

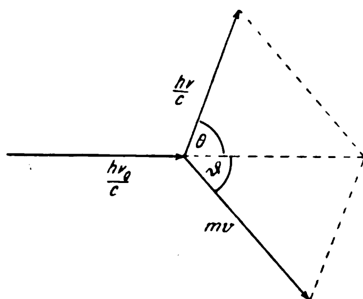


Fig. 1.

auf ein bis dahin ruhendes Elektron, wird von diesem um den Winkel Θ abgelenkt und erteilt damit zugleich dem Elektron einen Stoß in einer Richtung, welche mit dem Primärstrahl den Winkel ϑ bildet. Die dem Elektron erteilte Geschwindigkeit sei v und das sekundäre Lichtquant habe die Energie $h\nu$.

Die Größen ν_0, ν, v, Θ, ϑ sind nicht unabhängig voneinander, da für den beschriebenen Prozeß die Sätze von der Erhaltung der Energie und des Impulses gelten sollen. Zunächst folgt aus dem Impulssatz, daß die Richtungen Θ und ϑ mit der Primärrichtung in einer Ebene liegen. Für die zwei anderen Impulskomponenten gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h\nu_0}{c} &= m v \cos\vartheta + \frac{h\nu}{c}\cos\Theta \\ o &= - m v \sin\vartheta + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta, \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

und der Energiesatz besagt:

$$h\nu_0 = {}^1/_2\, m v^2 + h\nu. \qquad (3)$$

Aus (2) erhält man durch Elimination von ϑ:

$$\left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2\cdot\frac{h\nu_0}{c}\cdot\frac{h\nu}{c}\cos\Theta = (mv)^2, \quad (4)$$

welche Relation man auch aus Fig. 1 unmittelbar mittels des Cosinussatzes ablesen kann.

Durch die drei Gleichungen (2), (3) sind drei der fünf Unbekannten als Funktion der beiden übrigen zu bestimmen. Wählen wir ν_0 und Θ als unabhängige Variable, d. h. denken wir uns die Primärfrequenz und den Streuwinkel gegeben. Dann befriedigt man die Gleichungen (3) und (4), indem man setzt:

$$\nu = \nu_0 - \frac{h}{mc^2}\nu_0^2(1-\cos\Theta) \qquad (5)$$

$$v^2 = 2\left(\frac{h}{mc}\right)^2 \nu_0^2(1-\cos\Theta). \qquad (6)$$

Wie man leicht sieht, wird durch diesen Ansatz zwar Gl. (3) exakt, Gl. (4) aber nur angenähert erfüllt, wenn

$$h\nu_0 \ll mc^2 \qquad (7)$$

vorausgesetzt ist. Für die Wellenlängendifferenz erhält man aus (5):

$$\begin{aligned} \lambda - \lambda_0 = c\cdot\frac{\nu_0-\nu}{\nu_0^2} &= \Lambda(1-\cos\Theta) = \\ &= 2\Lambda\sin^2\frac{\Theta}{2}, \end{aligned} \qquad (8)$$

wo

$$\Lambda = \frac{h}{mc} = 0{,}0242\ \text{Å} \qquad (9)$$

eine universelle Länge ist. Setzt man die bekannten Zahlwerte von h, m und c ein, so geht Gl. (8) in Gl. (1) über. Λ ist die „Wellenlänge" desjenigen Lichtquantes, welches die Energie $\frac{hc}{\Lambda} = mc^2$ besitzt, d. h. dessen Masse gleich der Elektronenmasse m ist. Aus (8) geht hervor, daß die Wellenlängenänderung bei sehr kleinem Streuwinkel Θ verschwindend klein ist und bei genau rückwärtiger Streuung ($\Theta = \pi$) ihr Maximum 2Λ erreicht; bei der Streuung um $\Theta = \frac{\pi}{2}$ ist sie gleich Λ. Genau proportional mit

derselben geht nach (6) die kinetische Energie des gestoßenen Elektrons. Die Stoßrichtung ϑ ergibt sich aus (2):

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{\nu \sin\Theta}{\nu_0 - \nu\cos\Theta} \qquad (10)$$

Da wegen (7) ν nur wenig von ν_0 verschieden ist, wird angenähert:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{\sin\Theta}{1-\cos\Theta} = \operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}, \quad \vartheta = \frac{\pi}{2} - \frac{\Theta}{2}. \qquad (11)$$

Wächst also der Streuwinkel Θ von 0 bis π, so nimmt der die Stoßrichtung beschreibende Winkel ϑ von $\frac{\pi}{2}$ bis 0 ab, wie auch aus Fig. 1 direkt hervorgeht.

Die Ungleichung (7), die man unter Benutzung der Bezeichnung (9) auch

$$\frac{c}{\nu_0} = \lambda_0 >> \Lambda \qquad (7)$$

schreiben kann, ist bei Röntgenstrahlen, deren Wellenlängen von der Größenordnung 1 Å sind, sehr gut erfüllt. Anders dagegen bei γ-Strahlen, deren Wellenlängen bereits von der Größenordnung $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ Å., also von der Größenordnung der charakteristischen Länge Λ sind. In diesem Falle ist die obige Rechnung nicht mehr exakt, nicht nur wegen der in (4) begangenen Vernachlässigung, sondern auch, weil nach (6) die Geschwindigkeit v des gestoßenen Elektrons von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit c wird. Für γ-Strahlen sind also auch die Ansatzgleichungen (2), (3) nicht mehr exakt; wir müssen jetzt auch die relativistische Veränderlichkeit der Elektronenmasse in Betracht ziehen. Indem wir unter m jetzt die Ruhmasse des Elektrons verstehen, wird der relativistische Impuls

$$\frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

und die relativistische kinetische Energie lautet bekanntlich:

$$mc^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right] = T. \qquad (12)$$

Impuls- und Energiesatz lauten demnach statt (2) und (3):

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cos\vartheta + \frac{h\nu}{c}\cos\Theta$$

$$0 = -\frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\vartheta + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta \qquad (2a)$$

$$h\nu_0 = mc^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right] + h\nu. \qquad (3a)$$

Die Auflösung dieser Gleichungen soll hier nicht im einzelnen durchgeführt werden; wir verweisen in dieser Hinsicht auf die schon mehrfach zitierte Arbeit von Debye[6]) und geben nur das Resultat an. An Stelle von (5) und (8) kommt genauer

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}(1-\cos\Theta)} \qquad (5a)$$

$$\lambda - \lambda_0 = c\left(\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0}\right) = \Lambda\left(1-\cos\Theta\right) = $$
$$= 2\Lambda\sin^2\frac{\Theta}{2}. \qquad (8a)$$

Bei exakter Rechnung ergibt sich also für die Wellenlängenänderung genau der früher (8) angegebene Wert; Gl. (1) gilt also auch für γ-Strahlen. Für die Stoßrichtung folgt aus (10) statt (11):

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{\lambda_0}{\Lambda+\lambda_0}\cdot\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}, \qquad (11a)$$

und für die Stoßenergie (12) an Stelle von (6):

$$\left.\begin{aligned} T = h(\nu_0-\nu) &= h\nu_0\frac{\Lambda(1-\cos\Theta)}{\lambda_0+\Lambda(1-\cos\Theta)} \\ &= h\nu_0\frac{2\Lambda\lambda_0}{\lambda_0(\lambda_0+2\Lambda)+(\lambda_0+\Lambda)^2\operatorname{tg}^2\vartheta}. \end{aligned}\right\} \qquad (6a)$$

Zur Veranschaulichung geben wir hier eine Figur von Debye[6]) wieder. In dieser sind einerseits für verschiedene Streuwinkel ($\Theta = 20^0$, 40^0 usw.) die $h\nu$-Werte des Sekundärquants als Pfeillängen aufgetragen, andererseits die zugehörigen Stoßrichtungen bzw. Stoßenergien in entsprechender Weise angedeutet. Die Längen zweier zusammengehöriger Pfeile $h\nu$ bzw. T (durch die gleiche Nummer gekennzeichnet) ergänzen sich jeweils zur Primärenergie $h\nu_0$. Die

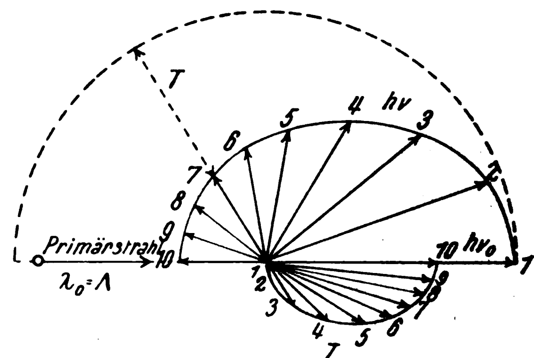


Fig. 2.

Figur ist ge- -hnet für die Primärwellenlänge $\lambda_0 = \Lambda$; hier wird nach (5a) bzw. (6a) für $\Theta = \pi$:

$$\nu = \frac{\nu_0}{3}, \quad T = \frac{2 h\nu_0}{3}.$$

Den bisherigen allgemeinen Betrachtungen fügen wir noch drei ergänzende Bemerkungen bei:

a) Ist das streuende Massenteilchen nicht ein Elektron, sondern etwa ein Atomkern (oder ein ganzes Atom), so stellt m eine entsprechend größere Masse dar, und die betreffende charakteristische Länge Λ wird nach (9) so klein, daß selbst für härteste Strahlen die Wellenlängenänderung nicht mehr beobachtbar sein dürfte. Es liegt nahe, die von Ross[7]) entdeckte „unverschobene" Linie (vgl. die Einleitung) durch Streuung an schwereren Zentren zu erklären. Wir werden im III. Abschnitt auf diesen Punkt zurückkommen.

b) Wir haben bisher vorausgesetzt, daß das streuende Teilchen vor dem Prozeß ruht. Besitzt dasselbe dagegen eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit v_0, die mit der primären Strahlrichtung den Winkel ϑ_0 bildet, so lauten Energie- und Impulssatz statt (2a), (3a):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{m v_0}{\sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}}\cos\vartheta_0 + \frac{h\nu_0}{c} &= \frac{m v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cos\vartheta + \frac{h\nu}{c}\cos\Theta \\
-\frac{m v_0}{\sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}}\sin\vartheta_0 &= -\frac{m v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\vartheta\cos\varphi + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta\cos\Phi \\
0 &= -\frac{m v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\vartheta\sin\varphi + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta\sin\Phi
\end{aligned}\right\} \quad (2b)$$

$$mc^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}} - 1\right] + h\nu_0 = mc^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right] + h\nu. \quad (3b)$$

Die Auflösung dieser Gleichungen ist von L. de Broglie[19]) durchgeführt worden. Führt man den Winkel ψ ein, der von der Anfangsrichtung des Elektrons und der Endrichtung des Lichtquants eingeschlossen wird:

$$\cos\psi = \cos\vartheta_0\cos\Theta - \sin\vartheta_0\sin\Theta\cos\Phi, \quad (13)$$

so kommt nach de Broglie:

$$\nu = \nu_0 \frac{1 - \frac{v_0}{c}\cos\vartheta_0}{1 - \frac{v_0}{c}\cos\psi + \sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}\cdot\frac{\Lambda}{\lambda_0}\cdot(1-\cos\Theta)} \quad (5b)$$

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{\lambda_0\cdot\frac{v_0}{c}(\cos\vartheta_0 - \cos\psi) + \sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}\cdot\Lambda(1-\cos\Theta)}{1-\frac{v_0}{c}\cos\vartheta_0}. \quad (8b)$$

Für $v_0 = 0$ gehen diese Formeln natürlich wieder in (5a), (8a) über. Ist andererseits die Anfangsgeschwindigkeit hinreichend groß $\left(\frac{v_0}{c} >> \frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)$, so tritt der Compton-Effekt völlig zurück; die Formeln (5b), (8b) stellen dann den gewöhnlichen Doppler-Effekt für die Streuung an einem bewegten Elektron dar (vgl. das unter c) Gesagte). Während nach (5a) immer $\nu < \nu_0$ ist, d. h. immer eine Energieverminderung des Lichtes eintritt, kann nach (5b) unter Umständen auch $\nu > \nu_0$ werden, nämlich dann, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons durch den Stoß vermindert wird; das ist immer dann der Fall, wenn die Anfangsgeschwindigkeit rückläufig $\left(\vartheta_0 > \frac{\pi}{2}\right)$ und hinreichend groß ist. Für $\vartheta_0 = \pi$ ($\cos\psi = -\cos\Theta$) z. B. ist

$$\nu \gtrless \nu_0, \text{ je nachdem } \frac{v_0}{\sqrt{c^2 - v_0^2}} \gtrless \frac{\Lambda}{\lambda_0}.$$

Praktisch ist natürlich nur der Fall sehr kleiner Geschwindigkeit v_0 von Bedeutung.

c) Daß sich in (5b) ohne weiteres der von der Bewegung des Streuungszentrums herrührende Doppler-Effekt einstellt, hängt aufs engste zusammen mit der von E. Schrödinger[20]) ent-

deckten Tatsache, daß der Doppler-Effekt eines bewegten Emissions- oder Absorptionszentrums aus dem Rückstoß des emittierten bzw. absorbierten Lichtquants berechnet werden kann; da nämlich der Streuungsvorgang immer aus einem Absorptions- und einem darauf folgenden Emissionsvorgang zusammengesetzt gedacht werden kann (vgl. § 2), versteht man das Resultat von de Broglie (für $\Lambda = 0$) unmittelbar aus dem von Schrödinger.

Wir wollen die Überlegungen von Schrödinger hier in einer Weise darstellen, welche die Beziehungen zu der Theorie von Compton und Debye klar hervortreten läßt. Der Einfachheit halber rechnen wir unrelativistisch. Betrachten wir den *Emissions*vorgang eines mit der Geschwindigkeit v_0 bewegten Atoms. Der Unterschied gegenüber dem *Streuungs*vorgang besteht darin, daß das primäre Energiequant $h\nu_0$ nicht durch einen ankommenden Lichtstrahl, sondern von der inneren Energie des Atoms geliefert wird. Aus diesem Grunde spielt also das Quant $h\nu_0$ bei der Impulsbilanz jetzt keine Rolle (wenigstens wenn man unrelativistisch rechnet), und man erhält also als Impulserhaltungsformeln an Stelle von (2b):

$$\left.\begin{aligned} m v_0 \cos\vartheta_0 &= m v \cos\vartheta + \frac{h\nu}{c}\cos\Theta \\ -m v_0 \sin\vartheta_0 &= -m v \sin\vartheta\cos\varphi + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta\cos\Phi \\ 0 &= -m v\sin\vartheta\sin\varphi + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta\sin\Phi \end{aligned}\right\} \qquad (2\text{c})$$

Dagegen bleibt die Formulierung des Energiesatzes unverändert (3b):

$$\tfrac{1}{2} m v_0^2 + h\nu_0 = \tfrac{1}{2} m v^2 + h\nu. \qquad (3\text{c})$$

Eliminiert man hier wiederum ϑ, φ und v, so erhält man, unter Benutzung von (13):

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v_0}{c}\cos\psi + \frac{1}{2}\frac{h\nu}{mc^2}} = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v_0}{c}\cos\psi + \frac{1}{2}\frac{\Lambda}{\lambda}}. \qquad (5\text{c})$$

ψ ist nach Definition der Winkel zwischen der Richtung der anfänglichen Geschwindigkeit v_0 und der Emissionsrichtung. Für $\lambda \gg \Lambda$ geht also (5c) in die bekannte Formel des Doppler-Effektes über. Es macht sich aber im Prinzip noch eine Spur des Rückstoßes oder, wenn man so sagen will, des Compton-Effektes geltend. Die Geschwindigkeit des Atoms wird eben beim Emissionsprozeß durch den Rückstoß geändert, und infolgedessen geht in (5c) eine scheinbare Geschwindigkeit ein, die ein Mittelwert zwischen Anfangs- und Endgeschwindigkeit ist. In der Tat ersieht man aus (2c) leicht, daß

$$\frac{v_0}{c}\cos\psi - \frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}\cos\chi$$

ist, wo χ den Winkel zwischen der Emissionsrichtung und der Endgeschwindigkeit v des Atoms bedeutet. Folglich kann man (5c) auch schreiben:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{1}{c}\cdot\frac{v_0\cos\psi + v\cos\chi}{2}} \qquad (14)$$

Die scheinbare Geschwindigkeitskomponente ist also das arithmetische Mittel aus den Komponenten der Anfangs- und der Endgeschwindigkeit des Atoms auf die Emissionsrichtung. Rechnet man relativistisch, so erhält man auch den Doppler-Effekt zweiter Ordnung in Übereinstimmung mit der Wellentheorie; doch hat dann, wie Schrödinger[20]) zeigt, nicht eine arithmetische sondern eine geometrische Mittelbildung über die Doppler-Effekte von Anfangs- und Endzustand stattzufinden.

§ 2. Halbklassische Theorien.

Alle halbklassischen Theorien des Compton-Effektes bauen auf der in der Einleitung erwähnten, zuerst von Compton[5]) bemerkten Tatsache auf, daß die Winkelabhängigkeit der Comptonschen Wellenlängenänderung übereinstimmt mit der des Doppler-Effektes für die Streuung an einem in der Primärrichtung bewegten Elektron. In der Tat: sei die Primärfrequenz wieder mit ν_0 und die Geschwindigkeit des Elektrons (diesmal parallel dem Lichtstrahl, $\vartheta_0 = 0$) $v_0 = \beta \cdot c$, so führt das Elektron (klassisch!) erzwungene Schwingungen aus von der Frequenz

$$\nu_1 = \nu_0 \cdot \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1+\beta}. \qquad (15)$$

Die hierdurch emittierten Sekundärwellen haben für einen ruhenden, unter dem Winkel Θ zur Primärrichtung stehenden Beobachter die Frequenz

$$\nu = \nu_1 \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta\cos\Theta} = \nu_0 \frac{1-\beta}{1-\beta\cos\Theta} \qquad (16)$$

[vgl. (5b) mit $\vartheta_0 = 0$, $\psi = \Theta$!]. Die Wellen-

längendifferenz des Doppler-Effektes ist demnach:

$$\lambda-\lambda_0=c\left(\frac{1}{\nu}-\frac{1}{\nu_0}\right)=\lambda_0\frac{\beta}{1-\beta}\left(1-\cos\Theta\right)\cdot \quad (17)$$

Dies stimmt mit dem Compton-Effekt (8a) überein, wenn

$$\frac{\beta}{1-\beta}=\frac{\Lambda}{\lambda_0},\ \beta=\frac{\Lambda}{\Lambda+\lambda_0}. \quad (18)$$

Man kann demnach den Compton-Effekt als einen gewöhnlichen Doppler-Effekt auffassen, wenn es gelingt, aus einer quantenmäßigen Vorstellung über den Mechanismus des Strahlungsdruckes zu verstehen, warum das Elektron während der Sekundäremission die Translationsgeschwindigkeit

$$\beta c=c\frac{\Lambda}{\Lambda+\lambda_0}=c\frac{h\nu_0}{h\nu_0+mc^2} \quad (19)$$

besitzt. Daß dies auf rein klassischem Wege nicht möglich ist, ist ohne weiteres klar. Immerhin, nimmt man sich einmal vor, die sekundäre Strahlung wellenmäßig aufzufassen, so wird man auch versuchen müssen, die Wirkung der Primärstrahlung, hier also den Strahlungsdruck, so „klassisch" wie möglich zu verstehen. Wellentheoretisch besteht die Wirkung des Strahlungsdruckes in einer allmählichen Beschleunigung des Elektrons in der Strahlrichtung. Diese kontinuierliche Beschleunigung ist, wie Försterling[11]) und Lenz[21]) bemerkt haben, das klassische Analogon des Compton-Debyeschen Rückstoßes. Wir wollen nun die Wirkung des klassischen Strahlungsdruckes nach dem Vorgang von K. Försterling[11]) und O. Halpern[12]) näher verfolgen und zusehen, ob sich nicht dabei eine passende Gelegenheit zur quantenmäßigen Auszeichnung der Geschwindigkeit (19) bietet.

Wir betrachten die Wirkung einer ebenen, in der z-Richtung fortschreitenden linear polarisierten Lichtwelle

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_x=\mathfrak{H}_y=A\cos\left[2\pi\nu_0\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]\\ \mathfrak{E}_y=\mathfrak{E}_z=\mathfrak{H}_x=\mathfrak{H}_z=0\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

auf ein freies, zur Zeit $t=0$ ruhendes Elektron. Wir rechnen unrelativistisch, d. h. nur bis auf Größen von der Ordnung v/c, berücksichtigen aber den Strahlungswiderstand, weil dieser für die Beschreibung des Strahlungsdruckes wesentlich ist. Die Bewegungsgleichungen des Elektrons lauten dann (vgl. Halpern, l. c. S. 164):

$$m\ddot{x}-\frac{2e^2}{3c^3}\dddot{x}=e\left\{\mathfrak{E}_x+\frac{1}{c}\left(\dot{y}\mathfrak{H}_z-\dot{z}\mathfrak{H}_y\right)\right\}=eA\left(1-\frac{\dot{z}}{c}\right)\cos\left[2\pi\nu_0\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right] \quad (21)$$

$$m\ddot{y}-\frac{2e^2}{3c^3}\dddot{y}=e\left\{\mathfrak{E}_y+\frac{1}{c}\left(\dot{z}\mathfrak{H}_x-\dot{x}\mathfrak{H}_z\right)\right\}=0 \quad (22)$$

$$m\ddot{z}-\frac{2e^2}{3c^3}\dddot{z}=e\left\{\mathfrak{E}_z+\frac{1}{c}\left(\dot{x}\mathfrak{H}_y-\dot{y}\mathfrak{H}_x\right)\right\}=eA\cdot\frac{\dot{x}}{c}\cos\left[2\pi\nu_0\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right] \quad (23)$$

Die Integration, auf deren Einzelheiten wir nicht eingehen wollen, führt Halpern durch sukzessive Näherung aus. In erster Näherung wird (entsprechend der Thomsonschen Lösung) $y=z=0$ gesetzt und Gl. (21) unter Berücksichtigung des Dämpfungsgliedes integriert. Der so erhaltene Näherungswert von $\dot{x}$ wird dann in Gl. (23) eingeführt. Deren Integral wird nun wieder in Gl. (21) eingesetzt und zu ihrer genaueren Integration benutzt. Eine Weiterführung der Näherung würde nur die Glieder von der Ordnung v^2/c^2 beeinflussen, welche ja vernachlässigt werden sollten. Die Endformeln lauten folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned}m\dot{x}&=\frac{eA}{2\pi\nu_0}\left\{\sin\left[2\pi\nu_0\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]-\sin\delta\right\}+\frac{2e^2}{3mc^3}\cdot eA\left\{\cos\left[2\pi\nu_0\left(t-\frac{z}{c}\right)+\delta\right]-\cos\delta\right\}\\ m\dot{y}&=0 \qquad\qquad y=0\\ m\dot{z}&=\frac{e^4A^2}{3m^2c^4}\cdot t \qquad\qquad z=\frac{e^4A^2}{6m^3c^4}\cdot t^2\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Gegenüber den Thomsonschen Formeln, die eine reine Schwingung in der x-Richtung angeben, sind folgende Änderungen festzustellen: erstens tritt eine gleichförmig beschleunigte Bewegung in der z-Richtung hinzu, zweitens eine gleichförmige Translation in der x-Richtung, die wesentlich von der Phase δ der einfallenden Welle abhängt. Infolge der Bewegung in der Strahlrichtung erleidet die Frequenz der x-Schwingung eine Doppler-Verschiebung

$$\nu_1=\nu_0\left(1-\frac{\dot{z}}{c}\right), \quad (25)$$

deren Betrag nach (24) linear mit der Zeit zunimmt.

Halpern betrachtet die durch (24) be-

schriebene parabolische Translationsbewegung des Elektrons im Sinne des Bohrschen Korrespondenzprinzips als klassisches Analogon zu der gradlinigen Bewegung der Compton-Debyeschen Lichtquantentheorie. In der Tat ist hier wie dort der Geschwindigkeitsvektor immer in die vordere (emergente) Halbkugel gerichtet $\left(\vartheta < \frac{\pi}{2}\right)$; ob die Bewegung in der positiven oder negativen x-Richtung erfolgt, hängt vom „Zufall" ab, in der Rechnung von Halpern nämlich von der Phase δ; beide Richtungen sind gleich wahrscheinlich. Man fühlt sich hier an Einsteins ebenfalls „zufällige" positive oder negative Absorption erinnert, deren klassisches Analogon von der Phase der einfallenden Welle abhängt. Man beachte übrigens, daß auch in der Lichtquantentheorie die mittlere Bewegung des Elektrons nach langen Zeiten, d. h. nach vielen Streuungsprozessen, eine parabolische sein wird, da ja sein Impuls in der z-Richtung im Mittel proportional t, sein Impuls in der x- und y-Richtung aber nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung proportional zu $\sqrt{t}$ anwächst.

Die von einem ruhenden Beobachter gemessene Sekundärfrequenz ist nach (25):

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \nu_1 \frac{1}{1 - \frac{\dot{x}}{c}\cos\Phi - \frac{\dot{z}}{c}\cos\Theta} = \\ &= \nu_0 \frac{1 - \frac{\dot{z}}{c}}{1 - \frac{\dot{x}}{c}\cos\Phi - \frac{\dot{z}}{c}\cos\Theta}; \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Φ und Θ bedeuten hier die Winkel zwischen Emissionsrichtung und x- bzw. z-Achse; für $\dot{x}$ ist ein Mittelwert einzusetzen. Die Frequenz (26) ist natürlich zeitabhängig, da $\dot{z}$ unbeschränkt mit der Zeit anwächst, wenigstens solange keine äußere Störung erfolgt.

Wir haben uns also jetzt die Frage zu stellen, wie sich der Wert (19) für $\dot{z}$ quantenmäßig auszeichnen läßt. Zu diesem Zwecke berechnen wir die in der Zeit von o bis t ausgestrahlte Energie:

$$E = \int_0^t \frac{2e^2}{3c^3}\ddot{x}^2 dt = \frac{e^4 A^2}{3m^2 c^3} \cdot t = c \cdot m\dot{z}. \quad (27)$$

Man kann diese Gleichung auch sofort aus dem Impulssatz ableiten: Der der ebenen Welle durch Zerstreuung entzogene Impuls E/c muß sich in dem translatorischen Impuls $m\dot{z}$ des Elektrons wiederfinden. Wir sehen nun leicht, daß $\dot{z}$ den Wert (19) gerade dann erreicht, wenn die zerstreute Energie (27) den Betrag $h\nu_0$ ausmacht. In der Tat folgt aus $E = h\nu_0$:

$$\dot{z} = \frac{h\nu_0}{cm} = \Lambda\nu_0 = c\frac{\Lambda}{\lambda_0}, \quad (28)$$

was bei unserer Rechengenauigkeit ($\dot{z} << c$, $\lambda_0 >> \Lambda$) mit (19) übereinstimmt.

Man kann sich also etwa die Vorstellung bilden, daß der Streuungsvorgang solange aussetzt, bis die klassisch gerechnete Energie E den Quantenwert $h\nu_0$ erreicht hat, und dann ruckweise vor sich geht. Die Verwandtschaft dieses Mechanismus zu demjenigen, den Planck bei seiner zweiten Strahlungstheorie verwendet, liegt auf der Hand. Man muß das Dämpfungsglied zur Beschreibung der Bewegung beibehalten, obwohl die damit verbundene kontinuierliche Ausstrahlung nicht stattfindet; der Strahlungsdruck sorgt dann dafür, daß gerade dann, wenn $E = h\nu_0$ ist und der Streuungsprozeß stattfindet, $\dot{z}$ den Wert (19) erreicht, so daß der Doppler-Effekt (26) numerisch mit dem Compton-Effekt (1) zur Deckung kommt. Eine Schwierigkeit bietet allerdings der von $\dot{x}$ herrührende Dopper-Effekt in (26); dazu gibt es in der Compton-Debyeschen Theorie kein Gegenstück. Die Schwierigkeit entfällt, wenn man etwa das Lichtfeld adiabatisch von Null anwachsen läßt; dann wird zweifellos im Zeitmittel $\dot{x} = 0$. In dieser Auffassung würde die Seitwärtsstreuung der Elektronen zwar — hinsichtlich der Analogie zur Lichtquantentheorie — von prinzipieller Bedeutung, aber praktisch nicht wahrnehmbar sein.

Es steht natürlich auch nichts im Wege, sich eine sprunghafte Änderung von $\dot{z}$ [von o auf den Betrag (19)] vorzustellen. Derartige Kompromißtheorien sind von C. T. R. Wilson[11]) und Bauer[22]) vorgeschlagen worden; sie laufen im Grunde auf die Vorstellung hinaus, daß der Primärstrahl als Quant absorbiert wird und einen Rückstoß (19) erteilt, während der Sekundärstrahl ohne Rückstoßwirkung als Kugelwelle emittiert wird. Diese Vorstellung nähert sich wieder der Lichtquantenauffassung, freilich nur bis zu einem gewissen Grade; denn namentlich hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen dürften sich die Unterschiede zwischen der wellen- und der quantenmäßigen Auffassung des Strahlungsdruckes kaum ausgleichen lassen.

Integriert man das klassische Problem bis auf die Glieder von der Ordnung v^2/c^2 genau, führt man also die Näherung einen Schritt weiter, so treten nach Halpern zu den Bewegungen (24) noch Schwingungen in der x- und z-Richtung hinzu, welche außer der Schwingung ν_1 (25) auch deren Oberschwin-

gungen enthalten. Der k-ten Oberschwingung entspricht aber als korrespondenzmäßiges Gegenstück ein solcher Quantenvorgang, bei welchem k Lichtquanten ν_0 bei einem Streuungsvorgang in ein einziges Quant $k\nu$ umgewandelt werden. In der Lichtquantenauffassung hat man aus dem Umstande, daß jene Oberschwingungen mit endlichem Fourier-Koeffizienten auftreten, nach dem Korrespondenzprinzip zu schließen, daß die dazu analogen Quantenprozesse tatsächlich vorkommen, allerdings bei kleinen Geschwindigkeiten des Elektrons äußerst selten im Vergleich zu den normalen, in § 1 beschriebenen Streuungsprozessen.

Die relativistische Behandlung des Problems ist nach Halpern nur dann durchführbar, wenn man den Strahlungswiderstand vernachlässigt, was nur für kleine Zeiten zulässig ist[23]). Man kann aber, wie insbesondere Försterling hervorgehoben hat, auf die detaillierte Kenntnis der Bewegung des Elektrons verzichten, da für die Frequenzbestimmung der Impulssatz bereits ausreicht. Man braucht nur die Relation (27):

$$\frac{E}{c} = \frac{h\nu_0}{c} = m\dot{z}$$

relativistisch zu verfeinern.

Denken wir uns wieder, um die Ideen zu fixieren, die Energie der zu emittierenden Welle latent aufgespeichert, bis sie den Quantenwert $h\nu_0$ erreicht. Der der Primärwelle bis zu diesem Moment entzogene Impuls muß sich in dem Impuls des Elektrons wiederfinden. Der Impulssatz schreibt sich am einfachsten im Bezugssystem des Elektrons, weil in diesem die zerstreute Energie impulslos ist. Die gesamte Impulsänderung des Elektrons ist ($\beta = \dot{z}/c$):

$$\frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Der Impulsverlust der Primärwelle andererseits ist gleich E/c, wo E der quantenmäßig festgesetzte Energieverlust ist. In unserem Bezugssystem ist aber die Frequenz ν_1 (15) maßgebend, und der Quantenwert von E ist also offenbar gleich $h\nu_1$ anzusetzen. Folglich:

$$\frac{E}{c} = \frac{h\nu_1}{c} = \frac{h\nu_0}{c}\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1+\beta} = \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Für die kritische Geschwindigkeit βc, bei welcher die Streuung sich ereignet, erhält man hieraus exakt den Wert (19). Hinsichtlich der Frequenz herrscht also auch in der relativistischen Verfeinerung völlige Übereinstimmung zwischen der halbklassischen und der extremen Quantentheorie. Selbstverständlich paßt die hier gegebene Formulierung des Impulssatzes wieder zu verschiedenen modellmäßigen Bildern des Strahlungsdruckes; sie liegt auch im Prinzip allen von verschiedenen Seiten gegebenen halbklassischen Abteilungen der Compton-Formel[11]), [12]), [22]), [21]) zugrunde, die sich äußerlich in den mechanischen Vorstellungen teilweise erheblich unterscheiden.

Es sei bemerkt, daß obige Überlegung sich auch auf den Fall des anfangs bewegten Elektrons (§ 1, b) übertragen läßt. An Stelle der Geschwindigkeit (19) tritt dann naturgemäß diejenige Geschwindigkeit, die aus der geometrischen Addition der beiden Primärimpulse (der Strahlung und des Elektrons) resultiert; dieselbe ist natürlich gegen die primäre Strahlrichtung geneigt. Berechnet man den Doppler-Effekt der bei dieser Geschwindigkeit gestreuten Strahlung, so kommt man genau auf die Formel (8b), S. 441, welche de Broglie aus der Stoßvorstellung ableitet. Geht man zu immer höheren Anfangsgeschwindigkeiten über, so verliert der Impuls der Strahlung gegenüber dem des Elektrons immer mehr an Bedeutung, und im Grenzfalle erhält man den gewöhnlichen Doppler-Effekt an der Anfangsgeschwindigkeit. Die halbklassische Auffassung des Compton-Effektes geht also im Grenzfall $\frac{v_0}{c} >> \frac{\Lambda}{\lambda_0}$ in die gewöhnliche, wellenmäßige Auffassung des Doppler-Effektes über, während die Lichtquantenauffassung von Compton und Debye, wie wie wir in § 1 sahen, in die Schrödingersche Auffassung des Doppler-Effektes einmündet.

§ 3. Die dualistische Theorie.

Nicht nur in dem hier vorliegenden Problem, sondern kurz gesagt in allen Problemen, bei denen es sich um die Berechnung von emittierten oder absorbierten Frequenzen handelt (lichtelektrischer Effekt, Theorie der Spektren) ist die Lichtquantentheorie der halbklassischen an anschaulicher Einfachheit und an Eleganz der Ableitung unverkennbar überlegen. Man darf aber nicht übersehen, und darauf hat insbesondere Bohr hingewiesen, daß die Lichtquantentheorie als solche ohne die Wellentheorie in der Luft hängt, da alle ihre Aussagen nur durch Wellenlängenmessungen, d. h. durch Interferenzversuche geprüft werden können, welche letztere wiederum nur aus der Wellentheorie verständlich sind. Um diesem Dilemma zu entgehen, haben Bohr, Kramers und Slater[13]) versucht, die beiden heterogenen Gesichtspunkte, den der Lichtquanten und den der Wellen, in einer dualistischen Lichttheorie zu vereinigen. Nach dieser Theorie muß man gewissermaßen zwei Welten unterscheiden: in

der einen ist das Naturgeschehen wellenmäßig, in der anderen quantenmäßig bestimmt. Die Wellenwelt ist insofern die primäre und bevorzugte, als ihre Ereignisse diejenigen der Quantenwelt kausal nach sich ziehen. Allerdings ist sie unserer Beobachtung in keiner Weise zugänglich; weder die Wellen noch die dieselben erzeugenden geladenen Partikeln (Oszillatoren) sind irgendwie beobachtbar; sie sind „virtuell". Was wir beobachten und messen, sind vielmehr Elektronengeschwindigkeiten in der Quantenwelt, bzw. deren photoelektrische und photochemische Wirkungen, welche durch Wahrscheinlichkeitsgesetze mit den Feldstärken der „virtuellen" gekoppelt sind.

Nach dieser Theorie stellt sich der Vorgang der Streuung folgendermaßen dar. In der virtuellen Welt geht alles genau so vor sich, wie wir es in § 2 als „halbklassisch" beschrieben haben: die Primärwelle versetzt das virtuelle Elektron in erzwungene Schwingungen und zugleich in translatorische Bewegung, so daß die gestreute Frequenz durch Doppler-Effekt verstimmt ist. Die Tatsache, daß dabei nur die Geschwindigkeit (19) wirksam wird, wird von den Autoren nicht näher begründet; in ihrem Text [l. c.[13]), S. 799 bzw. S. 84] heißt es: „Daß in diesem Falle der virtuelle Oszillator sich mit einer Geschwindigkeit bewegt, die von jener der bestrahlten Elektronen selbst verschieden ist, bedeutet einen Zug, der den klassischen Ideen besonders fremdartig gegenübersteht. Im Hinblick auf die grundsätzlichen Abweichungen von der klassischen raumzeitlichen Beschreibung, die der Idee von virtuellen Oszillatoren überhaupt innewohnen, scheint es bei dem jetzigen Stande der Theorie jedoch kaum gerechtfertigt, eine formale Deutung wie die betrachtete verurteilen zu wollen ...."

Infolge dieses virtuellen Streuungsvorganges erhält nun das Elektron der reellen Welt eine Wahrscheinlichkeit, eine Impulsänderung zu erleiden, ähnlich derjenigen der Compton-Debyeschen Theorie. Diese Impulsänderung ist aber nicht etwa an die Ankunft eines „Lichtquants" geknüpft, d. h. nicht kausal-zeitlich mit der Emission eines Energiequantes in einem anderen Atom verbunden, sondern kann nach statistischen Gesetzen zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Ebensowenig folgt auf den Stoß in der nach der Compton-Debyeschen Theorie gegebenen Streurichtung notwendig ein Absorptionsvorgang (Photoeffekt); vielmehr sind die mit der Streuung verbundenen lichtelektrischen Wirkungen und die Elektronenrückstöße zeitlich voneinander unabhängig. Mit anderen Worten: Energie- und Impulssatz sollen beim Einzelprozeß nicht mehr gelten; nur die allgemeine Beschaffenheit der Wahrscheinlichkeitsgesetze, welche die Beziehungen der beiden Welten regeln, soll die Gewähr dafür leisten, daß Energie und Impuls im Zeitmittel erhalten bleiben.

Die Frage, ob die lichtelektrischen Wirkungen und die Elektronenrückstöße miteinander kohärent (zeitlich in Phase) sind, kann nach einem Vorschlag von Bothe und Geiger[25]) experimentell entschieden werden, da sich sowohl die „$h\nu$-Stöße" wie die „e-Stöße" durch je einen Spitzenzähler registrieren lassen. Wegen der Unvollkommenheit der Versuchsanordnung kann man aber nicht auf jeden $h\nu$-Stoß einen e-Stoß erwarten; vielmehr sollte nach der Schätzung von Bothe und Geiger durchschnittlich auf jeden 10ten $h\nu$-Stoß ein e-Stoß registriert werden können, falls vollkommene Kohärenz zwischen $h\nu$- und e-Stößen besteht. Tatsächlich fanden Bothe und Geiger etwa auf jeden 11ten $h\nu$-Stoß einen e-Stoß. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Koinzidenzen zufällig sind, schätzen sie auf 10^{-5}. Dieses wichtige Ergebnis widerlegt die Auffassung von Bohr, Kramers und Slater und spricht durchaus zugunsten der extremen Lichtquantenauffassung.

§ 4. Die Prüfung der Theorien an den Nebelspuren der Rückstoßelektronen.

Wie ist eine experimentelle Entscheidung zwischen den in §§ 1 und 2 skizzierten Theorien möglich? In spektroskopischer Hinsicht unterscheiden sie sich gar nicht, da ja die halbklassische Theorie so eingerichtet ist, daß die Compton-Debyesche Frequenzänderung richtig herauskommt. Als einziges und wesentliches Kriterium bleibt die Rückstoßgeschwindigkeit. Nach der Lichtquantentheorie sind die Geschwindigkeitsvektoren über den ganzen vorderen Halbraum verteilt; zu jeder Richtung ϑ (11a) gehört eine ganz bestimmte Stoßenergie (6a) bzw. Reichweite; die nach vorn gestoßenen Elektronen sind schnell, die seitlich gestoßenen langsam (vgl. Fig. 2). Viel weniger eindeutig sind die Aussagen der halbklassischen Theorie, doch scheint die allgemeine Auffassung dahin zu gehen, daß nach Beendigung des Streuungsprozesses das Elektron die Geschwindigkeit (19) beibehält. Nach dieser Auffassung gibt es überhaupt keine kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung; alle an der Streuung beteiligten Elektronen haben die gleiche Geschwindigkeit (19) parallel der Primärstrahlrichtung. Doch läßt die halbklassische Theorie wohl auch andere Auffassungen zu, entsprechend den verschiedenen Vorstellungen über den Strahlungsdruck-Mechanismus.

Seitdem Bothe[15]) und Wilson[11]) in den

Nebelspurbildern die Rückstoßelektronen („fish-tracks" nach Wilson, „R-tracks" nach Compton) neben den Photoelektronen („long tracks" nach Wilson, „P-tracks" nach Compton) aufgefunden haben, sind deren Reichweiten von verschiedenen Seiten untersucht worden. Wilson selbst bemerkte, daß die „fish-tracks" alle praktisch in der Primärstrahlrichtung lagen und wurde offenbar dadurch zu der halbklassischen Auffassung geführt. Dagegen zeigten Compton und Hubbard[24]), daß auch die Lichtquantenvorstellung eine sehr starke Konzentration der Rückstoßrichtungen in der Primärstrahlrichtung erwarten läßt (vgl. II. Abschnitt, § 3) und daher in dieser Hinsicht sehr wohl mit Wilsons Ergebnissen verträglich ist. Eine experimentelle Entscheidung suchten Compton und Hubbard durch die Untersuchung der Reichweiten zu treffen. Nach der Lichtquantentheorie ist nämlich die maximale Rückstoßgeschwindigkeit ($\vartheta = 0$, $\Theta = \pi$) erheblich größer als (19), bei langen Wellen z. B. doppelt so groß (da nämlich für $\Theta = \pi$ der übertragene Impuls $= \frac{h\nu_0}{c} + \frac{h\nu}{c} \cong 2\frac{h\nu_0}{c}$ ist, gegenüber $1\frac{h\nu_0}{c}$ in Wilsons Auffassung). Da die Reichweite mit der 4. Potenz der Anfangsgeschwindigkeit geht (Gesetz von Thomson und Whiddington), macht dies einen Faktor 16 für die theoretischen Reichweiten aus, so daß hier der Vergleich mit der Erfahrung leicht eine Entscheidung ermöglichen sollte. Nach Compton und Hubbard fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten der Lichtquantentheorie aus: die nach ihr geschätzten Maximalreichweiten sind sogar noch um einen Faktor 3 bis 4 zu klein gegenüber den von Wilson angegebenen, was Compton aus der Unhomogenität der von Wilson benutzten Röntgenstrahlen erklärt; die aus (19) geschätzten Reichweiten dagegen sind um einen Faktor 50 zu klein.

Dieser Schluß wurde erhärtet durch eine neue Untersuchung der „R-Spuren" durch Compton und Simon[26]). Tabelle I zeigt in

Tabelle I.

KV	$\lambda_{eff.}$	beob.	ber. (6a)	ber. (19)
21	0,71 Å	0	0,06 mm	0,004 mm
34	0,44	0	0,3	0,02
52	0,29	2,5 mm	1,8	0,1
74	0,20	6	6	0,4
88	0,17	9	12	0,7
111	0,13	24	18	1,5

der ersten Spalte die Kilovoltzahl (KV) der Röntgenröhre, in der zweiten Spalte die daraus folgende effektive Wellenlänge ($\lambda_{eff.}$), in der dritten die beobachteten Maximalreichweiten, in der vierten und fünften Spalte die nach (6a) (Compton-Debye) bzw. (19) (Wilson) berechneten Maximalreichweiten. Wie man sieht, wird die Lichtquantentheorie vorzüglich bestätigt.

Compton und Simon konnten auch mit Sicherheit feststellen, daß seitwärts gerichtete R-Spuren vorhanden sind; diese haben, in Übereinstimmung mit der Theorie, immer eine Vorwärtskomponente und werden mit zunehmendem ϑ kürzer. Tabelle II zeigt die bei 111 KV in drei verschiedenen Winkelbereichen beobachteten mittleren Reichweiten im Vergleich mit den nach (6a) geschätzten; die Übereinstimmung ist auch hier sehr gut.

Tabelle II.

ϑ	beob.	ber.
0° bis 30°	9 mm	11 mm
30° „ 60°	4	4
60° „ 90°	0,9	0,3

Zu wesentlich gleichen Ergebnissen gelangten H. Ikeuti[27]), der mit Wolfram-K-Strahlung arbeitete ($\lambda_{eff.} = 0{,}21$ Å) und sowohl die Maximalreichweite als auch die Winkelabhängigkeit der Reichweiten in qualitativer Übereinstimmung mit Comptons Theorie fand, und D. Skobelzyn[28]), welcher die von γ-Strahlen ausgelösten R-Spuren unter Zuhilfenahme eines Magnetfeldes untersuchte und eine deutliche Abhängigkeit der Reichweite vom Winkel ϑ im Sinne der Comptonschen Formel feststellte. Die halbklassischen Theorien dürften trotz ihrer Biegsamkeit [Försterling[11]) weist auf den möglichen Einfluß der Bindung der streuenden Elektronen an das Atom hin] kaum imstande sein, diesen klaren Gesetzmäßigkeiten Rechnung zu tragen, welche die Lichtquantentheorie so einfach erklärt.

II. Abschnitt.

Die Intensitätsprobleme.

§ 1. Die Intensitätsverteilung der Streustrahlung.

Wie wir in der Einleitung bereits bemerkten, muß sich die Quantentheorie der Intensitätsverteilung beträchtlich mehr als die der Frequenzänderung an die klassische elektromagnetische Theorie anlehnen.

Die klassische Theorie der Streustrahlung von J. J. Thomson geht aus von den Hertzschen Formeln für die Ausstrahlung einer (durch die Primärwelle) beschleunigten Punktladung:

$$|\mathfrak{E}| = |\mathfrak{H}| = \frac{e\dot{v}}{c^2 r} \sin\gamma, \tag{29}$$

wo $\dot{v}$ die Beschleunigung des Sekundärstrahlers, r den Abstand desselben vom Aufpunkt und γ den Winkel zwischen den Vektoren $\dot{v}$ und r bedeutet. Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit fließende Energiemenge ist nach (29):

$$S = \frac{c}{4\pi} |\mathfrak{E}|^2 = \frac{e^2}{c^3} \cdot \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \dot{v}^2 \sin^2\gamma. \tag{30}$$

Ist die Primärwelle unpolarisiert, so kann man so rechnen, als ob eine Schwingung $\dot{v}$ in der Streuungsebene (Ebene Primärstrahl — Sekundärstrahl) und eine dazu inkohärente, ebenso starke Schwingung in der Ebene senkrecht dazu stattfände. Für die erstere Komponente ist

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - \Theta, \quad \sin^2\gamma = \cos^2\Theta,$$

für die letztere hingegen:

$$\gamma = \frac{\pi}{2}, \qquad \sin^2\gamma = 1.$$

Führt man in (30) das mittlere Amplitudenquadrat der beiden Komponenten ein, so erhält man als gesamten Energiefluß:

$$S = \frac{e^2}{c^3} \cdot \frac{\overline{\dot{v}^2}}{4\pi r^2} \frac{1 + \cos^2\Theta}{2}. \tag{31}$$

Dies ist die bekannte Thomsonsche Formel.

Die Thomsonsche Theorie ist aber nur dann exakt richtig, wenn der Sekundärstrahler ruht. Hat derselbe dagegen eine Geschwindigkeit βc, so erhält Gl. (29) eine Art Dopplerkorrektion [vgl. etwa M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II, 3. Aufl. 1914, S. 106, Gl. 77b]. Der Einfachheit halber betrachten wir nur den Fall, daß der Geschwindigkeitsvektor βc in die Richtung der Primärwelle fällt; dann ist die Schwingung $\dot{v}$ eine rein transversale [$\sphericalangle(v, \beta) = \pi/2$], und das Quadrat der Feldstärke drückt sich verhältnismäßig einfach aus [vgl. Abraham, l. c. S. 107, Gl. 79]. An Stelle von (31) erhält man:

$$S = \frac{e^2}{c^3} \frac{\dot{v}^2}{4\pi r^2} \left\{ \frac{1}{(1-\beta\cos\Theta)^4} - \frac{(1-\beta^2)\cos^2\gamma}{(1-\beta\cos\Theta)^6} \right\} \tag{32}$$

$1 - \beta\cos\Theta$ ist der bekannte Dopplerfaktor, da ja Θ in unserem Fall den Winkel zwischen der Geschwindigkeit βc und der Richtung des Sekundärstrahls (r) bedeutet; γ ist wie oben der Winkel zwischen r und $\dot{v}$. Im Grenzfall $\beta = 0$ kommt natürlich (32) auf (30) zurück. — Bei unpolarisierter Primärstrahlung hat man wieder eine Komponente mit $\gamma = \pi/2 - \Theta$, eine andere mit $\gamma = \pi/2$ in Rechnung zu ziehen; als resultierenden Energiefluß erhält man dann:

$$S = \frac{e^2}{c^3} \frac{\overline{\dot{v}^2}}{4\pi r^2} \left\{ \frac{1}{(1-\beta\cos\Theta)^4} - \frac{1}{2} \frac{(1-\beta^2)\sin^2\Theta}{(1-\beta\cos\Theta)^6} \right\} \tag{33}$$

Hier ist aber $\dot{v}$ noch von β abhängig. Nach dem Lorentzschen Kraftansatz ist:

$$\frac{m\dot{\mathfrak{v}}}{\sqrt{1-\beta^2}} = e\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]\right\} = e(1-\beta)\cdot\mathfrak{E}$$

$$\dot{v}^2 = \frac{e^2}{m^2}(1-\beta^2)(1-\beta)^2 \cdot \mathfrak{E}^2 =$$

$$= \frac{4\pi}{c} \frac{e^2}{m^2} (1-\beta^2)(1-\beta)^2 \cdot S_0,$$

wo S_0 die Primärintensität bedeutet. Setzt man dies in (33) ein, so kommt schließlich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{S}{S_0} &= C(1-\beta^2)(1-\beta)^2 \left\{ \frac{1}{(1-\beta\cos\Theta)^4} - \frac{1}{2}\frac{(1-\beta^2)\sin^2\Theta}{(1-\beta\cos\Theta)^6} \right\} \\ &= C\frac{(1-\beta^2)(1-\beta)^2}{(1-\beta\cos\Theta)^6} \left\{ (1+\beta^2)\frac{1+\cos^2\Theta}{2} - 2\beta\cos\Theta \right\} \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

mit der Abkürzung:

$$C = \frac{e^4}{c^4 m^2 r^2} \tag{35}$$

Gl. (34) läßt sich leicht mittels einer Lorentztransformation aus (31) ableiten [wegen der Rechnung vgl. etwa Y. H. Woo[29])].

Der Ausdruck S/S_0 (34) mißt das Verhältnis der Energien, die man mit einem absorbierenden Schirm im gleichen Zeitintervall aus dem Primär- bzw. Sekundärstrahl herausholen kann. Dieses Verhältnis ist aber keineswegs identisch mit dem Gesamtbruchteil der Energiemenge S_0, welcher in den betreffenden Winkelbereich gestreut wird, da ja die Ankunft der Sekundärstrahlung auf dem Schirm sich wegen des Doppler-Effektes über ein längeres oder kürzeres Zeitintervall erstreckt als die der Primärstrahlung. Denken wir uns etwa den Primärstrahl als einen abgeschnittenen Wellenzug von der Länge l_0, so hat der in die Richtung Θ gestreute Wellenzug die Länge

$$l = l_0 \cdot \frac{1-\beta\cos\Theta}{1-\beta}.$$

Der insgesamt in die Richtung Θ gestreute Bruchteil der Primärintensität ist demnach

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\int S\,dt}{\int S_0\,dt} = \frac{S \cdot l}{S_0 \cdot l_0},$$

also mit (34):

$$\frac{I}{I_0} = C \cdot \frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^5}\left\{(1+\beta^2)\frac{1+\cos^2\Theta}{2} - 2\beta\cos\Theta\right\}. \quad (36)$$

Für $\beta = 0$ wird:

$$\frac{I}{I_0} = C\frac{1+\cos^2\Theta}{2}, \quad (37)$$

wie auch unmittelbar aus (31) zu ersehen ist.

Wir mußten an diese bekannten Resultate der Wellentheorie erinnern, um im Folgenden bei der Anwendung des Korrespondenzprinzips auf ihnen aufbauen zu können. Wir gehen jetzt dazu über, die verschiedenen Auslegungen des Korrespondenzprinzips einzeln zu besprechen.

a) P. Debye[6]) stellt folgende Überlegung an. Im Grenzfalle langer Wellen muß die Intensitätsverteilung der Streustrahlung in die Thomsonsche (37) übergehen. Nach der Lichtquantenhypothese setzt sich aber der Primärstrahl I_0 aus $Z_0 = I_0/h\nu_0$ Korpuskeln von der Energie $h\nu_0$ zusammen, entsprechend der Sekundärstrahl I aus $Z = I/h\nu$ Korpuskeln der Energie $h\nu$. Die Wahrscheinlichkeit, daß eines der Primärelektronen in den betreffenden Sekundärstrahl (durch die betreffende Flächeneinheit) gestreut wird, ist hiernach

$$W = \frac{Z}{Z_0} = \frac{I}{I_0}\cdot\frac{\nu_0}{\nu}.$$

Im Grenzfalle langer Wellen soll nun I/I_0 durch den Ausdruck (37) gegeben sein, während ν praktisch gleich ν_0 wird; also:

$$W = C\frac{1+\cos^2\Theta}{2} \text{ für } \lambda_0 \gg \Lambda.$$

Debye übernimmt nun diesen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit auch für kurze Wellen. Danach wird die sekundäre Intensität:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\nu}{\nu_0}\cdot W = \frac{\nu}{\nu_0}C\cdot\frac{1+\cos^2\Theta}{2} = \frac{C\cdot\frac{1+\cos^2\Theta}{2}}{1+\frac{\Lambda}{\lambda_0}(1-\cos\Theta)}. \quad (38\text{a})$$

Während der Thomsonsche Energiefluß (37) nur von $\cos^2\Theta$ abhängt, also um die Ebene $\Theta = \pi/2$ symmetrisch ist, wird der Ausdruck (38a) durch den Faktor ν/ν_0 unsymmetrisch: es wird weniger Energie rückwärts $\left(\Theta > \frac{\pi}{2}\right)$ als vorwärts $\left(\Theta < \frac{\pi}{2}\right)$ gestreut. Zwar ist die Zahl $Z = Z_0 W$ der vorwärts und rückwärts gestreuten Quanten die gleiche, aber die Energieverteilung ist infolge der Comptonschen Frequenzänderung unsymmetrisch. Beachtet man noch, daß der Ausdruck (38a) immer kleiner als der klassische Wert (37) ist, so erkennt man, daß die Theorie von Debye qualitativ mit den Erfahrungen an γ-Strahlen (vgl. die Einleitung) im Einklang ist; auf die quantitative Prüfung kommen wir später zurück.

b) Gegen Debyes Ansatz (38a) kann man einwenden, daß er der Bewegung des Sekundärstrahlers nicht Rechnung trägt, indem er von Formel (37) statt von Formel (36) ausgeht. Hier geht Compton[5]) weiter, indem er folgendermaßen argumentiert: Die Frequenzänderung berechnet sich klassisch richtig als Doppler-Effekt, wenn man den Sekundärstrahler mit der Geschwindigkeit (19) in der Primärstrahlrichtung bewegt denkt; folglich wird sich auch die Intensitätsverteilung mittels des gleichen Ersatzmodells richtig berechnen lassen. Compton selbst geht aber bei der Ausführung dieser Vorschrift nicht völlig konsequent vor [vgl. unter c)]. Försterling[11]) und Halpern[12]) andererseits gehen zwar, entsprechend ihrer halbklassischen Auffassung, von der Abrahamschen Formel (33) aus, in welcher sie für β den Wert (19) einsetzen, versäumen aber die Wellenlängenabhängigkeit von $\overline{v^2}$ zu diskutieren. Y. H. Woo[29]) hat die Comptonsche Vorschrift in ihre letzten Konsequenzen verfolgt, indem er (19) in die Formel (36) einsetzte:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{C\left(1+2\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)}{\left[1+\frac{\Lambda}{\lambda_0}(1-\cos\Theta)\right]^5}\left\{\frac{1+\cos^2\Theta}{2} + \frac{\Lambda}{\lambda_0}\left(1+\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)(1-\cos\Theta)^2\right\}. \quad (38\text{b})$$

Dieses Verfahren besitzt den Vorzug, daß man es ohne weiteres auf den Fall des anfangs bewegten Elektrons (vgl. § 1, b) übertragen kann. Zu diesem Zwecke braucht man statt (19) nur diejenige Geschwindigkeit in (36) einzuführen, deren Doppler-Effekt mit dem Compton-Effekt (5b) übereinstimmt [vgl. I, § 2, letzter Absatz, S. 445]; man wird dann in natürlicher Erweiterung der Comptonschen Korrespondenzvorschrift die durch den betreffenden Doppler-Effekt verursachte Unsymmetrie der Intensitätsverteilung mit der des Compton-Effektes identifizieren. In der Grenze $v_0/c \gg \Lambda/\lambda_0$, wo die Comptonsche völlig in die Doppler-

sche Frequenzändernng übergeht, vollzieht sich dann auch der Übergang der Intensitätsverteilungen in naturgemäßer Weise.

In (38b) ist wie in (38a) die Rückwärtsstreuung ($\Theta > \pi/2$) herabgedrückt, doch ist die Vorwärtsstreuung ($\Theta < \pi/2$) verstärkt. Beispielsweise ist für $\Theta = 0$:

$$\frac{I}{I_0} = C\left(1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right) > C.$$

c) Compton selbst leitet die Formel (38b) mittels einer Lorentztransformation unter teilweiser Benutzung von Lichtquantenvorstellungen ab, identifiziert dann aber die Konstante C nicht mit der Thomsonschen Konstanten (35), sondern bestimmt den Absolutwert der Intensität durch die zusätzliche Forderung, daß die in der Primärrichtung ($\Theta = 0$) gestreute Intensität den klassischen Wert C (35) haben solle:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{C}{\left[1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}(1 - \cos\Theta)\right]^5} \cdot \left\{\frac{1 + \cos^2\Theta}{2} + \frac{\Lambda}{\lambda_0}\left(1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)(1 - \cos\Theta)^2\right\}. \qquad (38c)$$

Compton begründet diese Art der Normierung durch den Hinweis darauf, daß für $\Theta = 0$ die Streuung ohne Frequenzänderung, d. h. „klassisch" verläuft, also auch mit der klassischen Intensität erfolgen müsse. (38b) und (38c) unterscheiden sich um einen Faktor $\left(1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)$. — Bei einer Verallgemeinerung der Formel (38c) für anfangs bewegte Elektronen muß die Comptonsche Normierungsvorschrift erweitert werden.

Die Verschiedenheit der in a), b), c) eingenommenen Standpunkte, denen man noch weitere hinzufügen könnte, erläutert vortrefflich den qualitativen Charakter des Korrespondenzprinzips, das im allgemeinen keine scharfe Voraussage der Intensitäten gestattet. Der Standpunkt b) besticht durch seine Einfachheit. Die von Compton vorgenommene Normierung c) wächst nicht organisch aus der Theorie heraus, sie wirkt wie ein Fremdkörper, und vermutlich hat sich Compton auch weniger aus theoretischen als aus experimentellen Gründen zu ihr entschlossen. Tatsächlich spricht der experimentelle Befund ziemlich eindeutig zugunsten der Comptonschen Formel (38c).

Compton[30]) selbst hat die Streustrahlung der γ-Strahlen des RaC, die sich durch große Härte auszeichnen, eingehend hinsichtlich ihrer Intensitätsverteilung untersucht. Er sonderte durch Filterung den härtesten Anteil der γ-Strahlen ab; derselbe besitzt nach L. Meitner (Erg. d. exakten Naturwissenschaften III, 1924, S. 172) die Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}0204$ Å. Für das charakteristische Verhältnis Λ/λ_0 erhält man damit den Wert 1,19. (Compton selbst rechnet mit $\lambda_0 = 0{,}022$ Å, $\Lambda/\lambda_0 = 1{,}10$.) Fig. 3 stellt die Intensitätsverteilung nach den drei Theorien a), b), c) [bzw. Gl. (38a), (38b), (38c)] dar, außerdem die Thomsonsche Verteilung (37). Einheit der Ordinate ist der Thomsonsche Wert der in der Primärrichtung gestreuten Intensität (C). Die experimentellen Punkte (○), die natürlich durch Vergleich der Ionisationswirkung von Primär- und Sekundärstrahlung gewonnen sind, sind insofern etwas unsicher, als das Verhältnis der Ionisation zur wahren Energie möglicherweise wellenlängenabhängig ist, also mit dem Streuwinkel variiert; doch dürfte dieser Effekt die Größenordnung kaum erheblich fälschen. Wie man sieht, schließen sich die experimentellen Punkte an die Kurve c) befriedigend an; die Kurven a) und b) liegen viel zu hoch. Auch die älteren Messungsergebnisse von Kohlrausch[31]) fügen sich dem allgemeinen Gang nach gut in die Comptonschen Punkte bzw. Kurve c) ein.

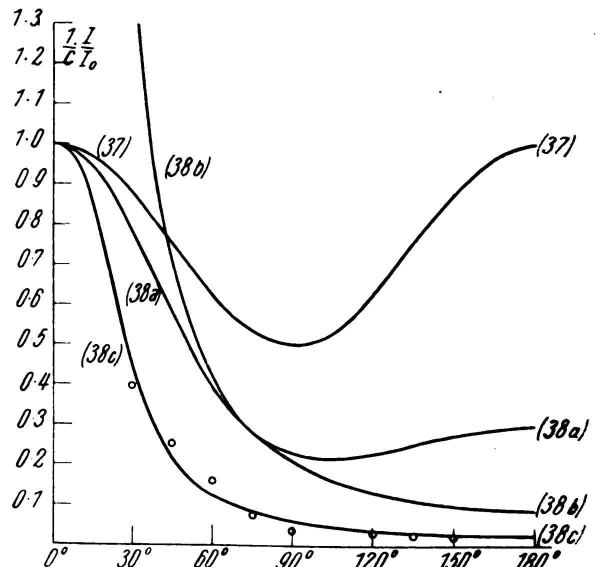


Fig. 3.

Eine eng an die Intensitätsfrage anschließende Frage ist die nach der Polarisation der Streustrahlung. Nach der Thomsonschen Theorie ist die Streustrahlung in den Richtungen $\Theta = 0$ und $\Theta = \pi$ unpolarisiert, in der Richtung $\Theta = \frac{\pi}{2}$ aber linear polarisiert. Bei der Streuung an

einem bewegten Elektron ist der Winkel der Linearpolarisation gegeben durch $\Theta_1 = \frac{\pi}{2}$, wo Θ_1 mit Θ durch die bekannte Aberrationsformel verknüpft ist:

$$\cos\Theta_1 = \frac{\cos\Theta - \beta}{1 - \beta\cos\Theta};$$

folglich:

$$\cos\Theta = \beta, \quad \Theta = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,sin}\beta.$$

Nach der Debyeschen Auslegung des Korrespondenzprinzips (a) würde man also Linearpolarisation für $\Theta = \frac{\pi}{2}$ erwarten, nach den Auslegungen (b), (c) dagegen für eine etwas nach vorn verschobene Richtung

$$\Theta = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,sin}\frac{\Lambda}{\Lambda + \lambda_0}. \tag{39}$$

Experimentell wurde diese Frage von Jauncey und Stauß[32]) untersucht. Röntgenstrahlen von der effektiven Wellenlänge 0,25 Å wurden zweimal unter ca. 90° an Paraffin gestreut. Wäre die Sekundärstrahlung vollkommen linear polarisiert, so sollte in der Richtung ihres elektrischen Vektors überhaupt keine Tertiärstrahlung emittiert werden (Barkla). Jauncey und Stauß fanden nun ein Minimum der Tertiärstrahlung für $\Theta = 87^0\,30'$, während aus (39) für $\lambda_0 = 0{,}25$ Å $\Theta = 84^0\,47'$ folgt. Bei der effektiven Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}54$ Å. erhielten sie keine merkliche Abweichung von 90°, während (39) $\Theta = 87^0\,30'$ ergibt. Das Minimum war aber infolge von Störungen nicht Null und die Ablesung deshalb nicht sehr genau. Die beobachtete Abweichung von 90° liegt jedenfalls im Sinne der Gl. (39); daß ihr Betrag unter dem theoretischen bleibt, kann vielleicht aus dem Vorhandensein der unverschobenen Linie erklärt werden[33]). Jauncey[34]) leitete Gl. (39) aus einem Stoßgesetz zwischen Elektron und Lichtquant ab [vgl. III. Abschnitt]; Bothe[33]) wies als erster darauf hin, daß es sich hier um einen einfachen, „dem Dopplereffekt parallel gehenden Aberrationseffekt" handelt.

§ 2. Der Streuungs- und der Absorptionskoeffizient.

Kennt man die Intensitätsverteilung der Streustrahlung, so gewinnt man durch Integration über alle Richtungen sofort das Verhältnis der gesamten Sekundärintensität zur Primärintensität, den „Streuungskoeffizienten":

$$\sigma_s = N\cdot 2\pi r^2 \int_0^\pi \frac{I}{I_0}\sin\Theta\, d\Theta. \tag{40}$$

(N = Zahl der Elektronen pro Volumeinheit.)

In der Lichtquantensprache bedeutet σ_s natürlich einen Mittelwert, nämlich denjenigen Bruchteil der Primärintensität, welcher im Mittel auf der Längeneinheit in Streustrahlung verwandelt wird. Dieser Bruchteil stellt aber nicht den gesamten Energieverlust der Primärstrahlung dar, da ja ein weiterer Energiebetrag als Arbeitsleistung des Strahlungsdruckes verloren geht, der sich nachher in der kinetischen Energie der gestoßenen Elektronen wiederfindet.

Vom Standpunkt der Lichtquantenhypothese aus können wir aber auch den Koeffizienten der Gesamtschwächung („Absorptionskoeffizient durch Streuung" zur Unterscheidung vom „wahren Absorptionskoeffizienten" durch Photoeffekt) leicht ermitteln; er ist das Verhältnis der Zahl der (pro Längeneinheit) gestreuten Quanten zur Zahl der primären Quanten. Letztere ist gleich $I_0/h\nu_0$, erstere gleich

$$N\cdot 2\pi r^2\int_0^\pi \frac{I}{h\nu}\sin\Theta\, d\Theta.$$

Der Gesamtschwächungskoeffizient ist demnach:

$$\begin{aligned}\sigma &= N\cdot 2\pi r^2\int_0^\pi \frac{I}{I_0}\frac{\nu_0}{\nu}\cdot\sin\Theta\, d\Theta \\ &= N\cdot 2\pi r^2\int_0^\pi \frac{I}{I_0}\left[1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}(1-\cos\Theta)\right]\sin\Theta\, d\Theta.\end{aligned} \tag{41}$$

σ unterscheidet sich von dem Streuungskoeffizienten σ_s durch das Auftreten des Faktors ν_0/ν im Integranden.

Die aus verschiedenen Korrespondenzbetrachtungen hervorgegangenen Intensitätsformeln liefern natürlich auch wieder verschiedene Werte für σ_s bzw. σ. Wir diskutieren die Standpunkte a), b), c) [vgl. § 1] der Reihe nach. Den klassischen Wert des Streuungskoeffizienten bezeichnen wir mit σ_0 [vgl. (35)]:

$$\sigma_0 = N\cdot 2\pi r^2\cdot\frac{4}{3}C = \frac{8\pi}{3}\frac{Ne^4}{c^4 m^2}. \tag{42}$$

a) Die Formel von Debye, Gl. (38a), liefert [vgl. Debye, l. c.[6]), Gl. (8)]:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_s &= \sigma_0 \cdot \frac{3}{4}\frac{\lambda_0^3}{\Lambda^3}\left\{\left(1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0} + 2\frac{\Lambda^2}{\lambda_0^2}\right)\ln\left(1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}\right) - \frac{\Lambda}{\lambda_0}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)\right\}, \\ &= \sigma_0\left(1 - \frac{7}{16}\frac{\Lambda}{\lambda_0} + \ldots\right) \qquad \text{für } \lambda_0 \gg \Lambda \\ &= \sigma_0 \cdot \frac{3}{2}\frac{\lambda_0}{\Lambda}\left(\ln\frac{\Lambda}{\lambda_0} - \frac{3}{4} + \ldots\right) \qquad \text{für } \lambda_0 \ll \Lambda;\end{aligned}\right\} \tag{40a}$$

$$\sigma = \sigma_0. \tag{41a}$$

b) Die Formel von Woo, Gl. (38b) ergibt (vgl. Woo, l. c.[29]), Gl. (20), (21)]:

$$\sigma_s = \sigma_0 \cdot \frac{1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}}{1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}} \tag{40b}$$

$$\sigma = \sigma_0. \tag{41b}$$

c) Die Formel von Compton endlich unterscheidet sich von derjenigen von Woo um den Faktor $(1 + 2\Lambda/\lambda_0)^{-1}$ [vgl. Compton, l. c.[5]), Gl. (28), (29)]:

$$\sigma_s = \sigma_0 \cdot \frac{1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}}{\left(1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)^2} \tag{40c}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{1}{1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}}. \tag{41c}$$

In allen drei Theorien ist $\sigma_s < \sigma_0$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung; für $\lambda_0 = 0$ ergibt (40a) und (40c) $\sigma_s = 0$, (40b) dagegen $\sigma_s = {}^1/_2\sigma_0$. σ hat nach den Theorien a) und b) den klassischen Wert, während die Comptonsche Formel (41c) auch σ für kleine λ_0 gegen Null abnehmen läßt. Allerdings ist zu beachten, daß der Wert $\sigma = \sigma_0$ (41b) für die halbklassische Vorstellung (Försterling, Halpern) nicht verbindlich ist, da nach dieser die Arbeitsleistung des Strahlungsdruckes in (41) nicht richtig berücksichtigt ist.

Die experimentelle Entscheidung zwischen den Theorien a), b), c) fällt wie in § 1 ziemlich eindeutig zugunsten von c) aus. Was zunächst den Schwächungskoeffizienten σ anlangt, so dürfte seine Abnahme bei kurzen Wellenlängen feststehen. Man bestimmt σ für Röntgenstrahlen bekanntlich aus dem Gesamtabsorptionskoeffizienten durch Subtraktion des „wahren" (photoelektrischen) Absorptionskoeffizienten, dessen Gesetz (proportional λ^3) man von längeren Wellen her extrapoliert. Hewlett[35]) und Richtmyer[36]) berechnen aus ihren Messungen im Wellenlängenbereich von etwa 0,1 bis 1 Å σ-Werte, die deutlich unter dem klassischen Werte liegen, untersuchen aber deren Wellenlängenabhängigkeit nicht im einzelnen. Compton[5]) berechnet aus den Hewlettschen Messungen neue σ-Werte, die eine Abnahme mit der Wellenlänge zeigen und unter 0,5 Å. sehr gut mit seiner Formel (41c) übereinstimmen; wir reproduzieren in Fig. 4 seine graphische Darstellung [l. c.[5]), S. 498]. Die Überschreitung von σ_0 bei längeren Wellen ($\lambda_0 > 0,5$ Å.) deutet Compton als Interferenzeffekt im Atom; bei Wellenlängen, die von der Größenordnung der Elektronenabstände im Atom sind, sind ja derartige Schwankungen der Streustrahlung eine bekannte Erscheinung. Bei 0,02 Å. hat Compton noch den Absorptionskoeffizienten der

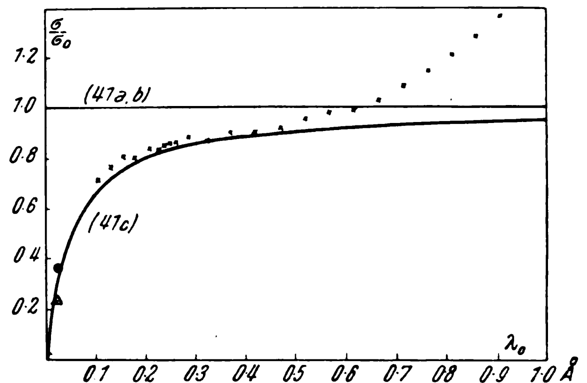


Fig. 4.

γ-Strahlen von RaC in Kohle (⊙) eingetragen, der wegen der Kleinheit der wahren Absorption bei dieser Wellenlänge mit σ identifiziert werden kann; wir fügen außerdem noch den von Kohlrausch[36]) ermittelten Wert derselben Konstanten (△) hinzu; auch hier ist die Übereinstimmung mit (41c) gut. Obwohl die Beweiskraft der Röntgenstrahlwerte (wegen der Interferenzanomalie) keine sehr große ist, sprechen doch die γ-Strahlwerte durchaus eindeutig zugunsten von (41c).

Auch Comptons Formel (40c) für den Streuungskoeffizienten σ_s erweist sich bei γ-Strahlen als zuverlässig. Aus Ishinos Messungen[38]) der gesamten Streustrahlung der γ-Strahlen von RaC ergibt sich σ_s/σ_0 zu rund 0,23, während (40c) mit $\Lambda/\lambda_0 = 1,19$ $\sigma_s/\sigma_0 = 0,19$ liefert. Dagegen berechnet man aus (40a) $\sigma_s/\sigma_0 = 0,69$, aus (40b) $\sigma_s/\sigma_0 = 0,65$.

Compton und Simon haben in ihrer bereits früher zitierten Arbeit[26]) die obigen Formeln noch einer ganz neuartigen Prüfung unterzogen. Sie zählten in ihren Wilson-Aufnahmen die Spuren sowohl der P-(Photo-) als der R-(Rückstoß-)Elektronen ab und bestimmten das Verhältnis

$$\frac{\text{Gesamtzahl der } R\text{-Spuren}}{\text{Gesamtzahl der } P\text{-Spuren}} = \frac{N_R}{N_P}.$$

Dieses Verhältnis muß offenbar gleich sein dem Verhältnis des Absorptionskoeffizienten durch Streuung (σ) zum wahren Absorptionskoeffizienten (τ)[21]); denn jede R-Spur bedeutet ja den Verlust eines Quants $h\nu_0$ durch Streuung, jede P-Spur den Verlust eines gleichen Quants $h\nu_0$ durch lichtelektrischen Effekt:

$$\frac{N_R}{N_P} = \frac{\sigma}{\tau}$$

Compton und Simon berechnen nun den Quotienten σ/τ in Abhängigkeit von der Wellenlänge, indem sie σ durch (41c), τ durch eine empirische Formel von Richtmyer[36]) ausdrücken, und vergleichen ihn mit N_R/N_P (vgl. Tabelle III). Die Übereinstimmung ist, insbesondere bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit, recht gut; doch scheint durchweg N_R/N_P etwas kleiner als σ/τ zu bleiben. Sollte sich das letztere Resultat bestätigen, so würde das bedeuten, daß nicht bei jedem Streuungsprozeß ein Rückstoßelektron frei wird; man könnte dies mit der Existenz der unverschobenen Linie (Impulsübertragung auf ein Atom, vgl. I. Abschnitt, § 1a) in Zusammenhang bringen. Wir haben in der Tabelle noch die Werte σ_0/τ, entsprechend (41a), (41b), hinzugefügt. Sie sind, wegen der relativ großen Wellenlänge, nur wenig größer als σ/τ.

Tabelle III.

KV	$\lambda_{eff.}$	N_R/N_P	σ/τ	σ_0/τ
21	0,71 Å	0.10	0,27	0,29
34	0,44	0,9	1,2	1,3
52	0,29	2,7	3,8	4,4
74	0,20	9	10	12
88	0,17	17	17	22
111	0,13	(72)	32	44

§ 3. Die Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßelektronen.

Im I. Abschnitt behandelten wir die Reichweite der nach verschiedenen Richtungen ϑ gestoßenen R-Elektronen als ein energetisches Problem; hier stellen wir die Frage nach der Anzahl der in einen Richtungsbereich $d\vartheta$ gehenden Elektronen, eine Frage, die aufs engste mit der Frage der Intensitätsverteilung der Streustrahlung zusammenhängt.

Die Zahl der Lichtquanten, die auf der Einheit der Weges in den Winkelbereich $d\Theta$ gestreut werden, ist [vgl. § 2]:

$$dZ = N \cdot 2\pi r^2 \cdot \frac{I}{h\nu} \sin\Theta\, d\Theta. \tag{43}$$

Gleich groß ist die Anzahl der in den Bereich $d\vartheta$ gestoßenen Elektronen, wenn Θ und ϑ, $d\Theta$ und $d\vartheta$, durch die Relation (11a), S. 440, verknüpft gedacht werden. Die Ausrechnung [vgl. Compton und Hubbard, l. c.[24])] liefert bei Benutzung von (38c) und (42)

$$dZ = \sigma_0 \frac{I_0}{h\nu_0} \cdot \frac{3a(a^2 \operatorname{tang}^4\vartheta + b^2)}{(a \operatorname{tang}^2\vartheta + b)^4} \cdot \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{\cos^3\vartheta}, \tag{44}$$

wo

$$a = \left(1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0}\right)^2 \qquad b = \left(1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda_0}\right).$$

Man kann andererseits die Frage stellen, wieviel Elektronen eine bestimmte Stoßenergie T bis $T + dT$ bekommen; da T und ϑ eindeutig voneinander abhängen, kommt dies natürlich nicht auf etwas Neues hinaus. Die gewünschte Anzahl ist wiederum gleich dZ, wenn man in (43) Θ und $d\Theta$ bzw. in (44) ϑ und $d\vartheta$ nach Formel (6a), S. 440, durch T und dT ausdrückt. Man erhält [vgl. Compton und Hubbard, l. c.[24])]:

$$\left.\begin{aligned} dZ = \sigma_0 \cdot \frac{I_0}{h\nu_0} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + 2\Lambda} \Bigg[1 - 2\frac{T}{T_{max}} \\ + 2\frac{T^2}{T_{max}^2} \Bigg] \frac{dT}{T_{max}}, \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

wo

$$T_{max} = h\nu_0 \cdot \frac{2\Lambda}{\lambda_0 + 2\Lambda}$$

die maximale Stoßenergie ($\vartheta = 0$) bedeutet. Integriert man in (43) zwischen $\Theta = 0$ und π, bzw. in (44) zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, bzw. in (45) zwischen $T = 0$ und $T = T_{max}$, so kommt:

$$\int dZ = \frac{\sigma_0}{1 + 2\Lambda/\lambda_0} \cdot \frac{I_0}{h\nu_0} = \sigma \cdot \frac{I_0}{h\nu_0}. \tag{46}$$

In der Tat muß ja die Gesamtzahl der Elektronen gleich der Gesamtzahl der Streuungsprozesse herauskommen. — Es versteht sich von selbst, daß man entsprechende Formeln auf Grund der Intensitätsverteilungen (38a) und (38b) ableiten kann; doch wollen wir darauf nicht mehr eingehen.

Bei der experimentellen Prüfung der Geschwindigkeitsverteilung stützten sich Compton und Simon[26]) auf Formel (45). Ihre Methode

zur Prüfung der Gesamtzahl (46) haben wir schon in § 2 besprochen; es handelt sich jetzt nur noch um die relative Häufigkeit verschiedener Reichweiten. Da die Reichweiten (R) quadratisch in T sind (Whiddingtons Gesetz), kann man setzen:

$$T/T_{max} = \sqrt{R/R_{max}}$$

(R_{max} = maximale Reichweite der R-Spuren). Nach (45) ist also[24])

$$\frac{dZ}{dR} \text{ proportional } \frac{1}{\sqrt{R}} \cdot \left[1 - 2\sqrt{\frac{R}{R_{max}}} + 2\frac{R}{R_{max}}\right]. \quad (47)$$

Tatsächlich finden Compton und Simon eine statistische Verteilung der Reichweiten, die der Formel (47) völlig entspricht. In Tabelle IV sind die nach (47) berechneten Spurenzahlen für verschiedene Reichweiten mit den beobachteten verglichen; die Übereinstimmung läßt nichts zu wünschen übrig; insbesondere ist auch die von (47) geforderte Unabhängigkeit der Prozentzahlen von der Wellenlänge unverkennbar. Daß dann auch die Verteilung der Spuren auf die verschiedenen Richtungen mit (44) übereinstimmt [vgl. Tabelle V für 111 KV], versteht sich nach dem Vorangehenden von selbst.

Tabelle IV.

R/R_{max}	Anzahl von 100					
	52 KV	74 KV	88 KV	111 KV	Mittel	ber.
0 bis 0,2	44	66	60	54	56	53
0,2 „ 0,4	34	20	26	32	28	22
0,4 „ 0,6	19	8	4	8	10	14
0,6 „ 0,8	0	3	5	3	3	8
0,8 „ 1,0	3	3	5	3	3	3

Tabelle V.

ϑ	Anzahl von 100	
	beob.	ber.
0° bis 30°	34	28
30° „ 60°	39	50
60° „ 90°	27	22
90° „ 180°	0	0

Es hat demnach den Anschein, daß die Comptonsche Intensitätsformel (38a) in allen ihren Folgerungen mit den bisherigen Erfahrungstatsachen im Einklang ist.

Literaturverzeichnis.

1) A. S. Eve, Phil. Mag. 8, 669, 1904. Weitere Literatur bei J. A. Gray, Phil. Mag. 26, 611, 1913 und bei A. H. Compton[4]).
2) D. C. H. Florance, Phil. Mag. 20, 921, 1910.
3) C. A. Sadler u. P. Mesham, Phil. Mag. 24, 138, 1912.
4) A. H. Compton, Bull. Nat. Research Council, 4, 1922, Nr. 20, S. 15ff.
5) A. H. Compton, Phys. Rev. 21, 207 und 483, 1923.
6) P. Debye, Physik. Zeitschr. 24, 161, 1923.
7) P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. 9, 246, 1923.
8) A. H. Compton, Phil. Mag. 46, 897, 1923.
9) A. H. Compton u. Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. 10, 370, 1924; Y. H. Woo, ebenda 11, 123, 1925.
10) Zahlreiche Veröffentlichungen von W. Duane und seinen Mitarbeitern in den Proc. Nat. Acad. 10, 1924 und 11, 1925.
11) K. Försterling, Physik. Zeitschr. 25, 313, 1924.
12) O. Halpern, Zeitschr. f. Phys. 30, 153, 1924.
13) N. Bohr, H. A. Kramers u. J. C. Slater, Phil. Mag. 47, 785, 1924 und Zeitschr. f. Phys. 24, 69, 1924.
14) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. 104, 1, 1923, insbesondere S. 15, 16.
15) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. 16, 319 u. 20, 237, 1923.
16) J. P. V. Madsen, Phil. Mag. 17, 423, 1909.
17) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl. 1922, S. 653.
18) A. H. Compton, Phys. Rev. 24, 168, 1924.
19) L. de Broglie, Annales de Physique 3, 22, 1925, S. 102.
20) E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 23, 301, 1922.
21) W. Lenz, Zeitschr. f. Phys. 25, 299, 1924, S. 310.
22) Bauer, C. R. 177, 1211, 1923.
23) Vgl. auch J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. 32, 27, 1925.
24) A. H. Compton u. J. C. Hubbard, Phys. Rev. 23, 439, 1924.
25) W. Bothe u. H. Geiger, Zeitschr. f. Phys. 26, 44, 1924 und Naturwissenschaften 13, 440, 1925.
26) A. H. Compton u. A. W. Simon, Phys. Rev. 25, 306, 1925.
27) H. Ikeuti, C. R. 180, 27. April 1925.
28) D. Skobelzyn, Zeitschr. f. Phys. 28, 278, 1924.
29) Y. H. Woo, Phys. Rev. 25, 444, 1925.
30) A. H. Compton, Phil. Mag. 41, 749, 1921.
31) K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. 128, 853, 1919 u. Physik. Zeitschr. 21, 193, 1920.
32) G. E. M. Jauncey u. H. E. Stauß, Phys. Rev. 23, 762, 1924.
33) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. 31, 24, 1925.
34) G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. 23, 313, 1924.
35) C. W. Hewlett, Phys. Rev. 17, 284, 1921.
36) F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 18, 13, 1921.
37) K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. 126, 887, 1917.
38) M. Ishino, Phil. Mag. 33, 140, 1917.

(Abgeschlossen 17. Mai 1925.)

(Eingegangen 22. Mai 1925.)

BESPRECHUNGEN.

W. Heiskanen, Untersuchungen über Schwerkraft und Isostasie. (Veröffentlichungen des finnischen geodätischen Institutes Nr 4.) 8⁰. 96 Seiten. Mit 1 Karte. Helsinki, Buchdruckerei A. G. Sana. 1924.

Man spricht in der Geophysik vielfach schlechtweg von einer obersten Erdkruste und versteht darunter eine oberste feste Schicht, an deren unteren Grenze eine Diskontinuität der physikalischen Eigenschaften, eine Änderung der Zusammensetzung, Dichte, Elastizität des Aggregatzustandes usw. eintreten soll. Direkte Beobachtungstatsachen sowohl wie daraus abgeleitete theoretische Vorstellungen aus verschiedenen Gebieten der Geophysik machen eine solche Schichtung wahrscheinlich. So hat es den Anschein, daß eine wesentliche Abkühlung der Erde seit ihrer Bildung nur wenige hundert Kilometer abwärts reicht, schon in 70 km kaum noch vorhanden ist. Der Schmelzpunkt der Gesteine wird darum mindestens in etwa 200 km Tiefe, wenn nicht schon in wesentlich geringerer Tiefe erreicht. Die seismischen Beobachtungen lassen eine Diskontinuität schon in etwa 50 km vermuten. Ein sprunghaftes Anwachsen der Geschwindigkeit der Erdbebenwellen um fast 50 Proz. ist dort unverkennbar. In dieser Tiefe liegt auch der Herd der Erdbeben, soweit sich dieser bisher erkennen läßt.

Die Bearbeitung der Lotstörungen und Schwereanomalien führt zu der Anschauung, daß die Erde eine feste Kruste auf nachgiebiger Grundlage besitzt. Abweichungen vom normalen Verlauf der Schwerkraft sind nicht allein durch das sichtbare Relief der Erde hervorgerufen. Den sichtbaren Massenunregelmäßigkeiten entsprechen unsichtbare unterhalb, die die ersten ganz oder zum Teil kompensieren. Die oberste Erdkruste befindet sich danach in einer isostatischen Massenlagerung. Es ist nun die wichtigste Frage bis zu welcher Tiefe sich diese Kompensation vollzogen hat, in welcher Tiefe die Ausgleichfläche liegt. In dieser Tiefe müssen dann im selben Niveau gleiche Dichten und Drucke herrschen. Seitliche Drucke, gebirgsbildende Kräfte, Spannungen, die sich in Erdbeben auslösen, sind unterhalb nicht mehr zu erwarten.

Zur Frage dieser Ausgleichtiefe bringt die vorliegende Arbeit einen recht wichtigen Beitrag. Zwei Theorien werden dabei geprüft, erstens die Annahme von Pratt-Hayford, daß die Dichte unter den Kontinenten und Gebirgen bis zur Ausgleichfläche gleichmäßig geringer ist als unter den Ozeanen, und zweitens die Theorie von Airy, nach der die Kontinente und Gebirge in einer dichteren Lavaschicht schwimmen, wie Eisberge im Meer. Bei Pratt ist die Tiefe der Ausgleichfläche konstant und die Dichte der obersten Kruste von Ort zu Ort verschieden. Bei Airy ist die Dichtedifferenz zwischen Sial und Sima konstant und die Tiefe der Ausgleichfläche von Ort zu Ort verschieden.

71 Schweremessungen in Kaukasien und 48 in Europa werden nach beiden Theorien reduziert. Sodann wurden noch Schweremessungen aus Amerika, Asien, Afrika zum Vergleich herangezogen. Es werden nun die nach verschiedenen Methoden reduzierten Werte der Schwerkraft mit den theoretischen nach der Helmertschen Formel berechneten (γ_0) verglichen und so die Anomalien bestimmt.

Bei der Hayfordschen Methode wurden nacheinander drei verschiedene Tiefen der Ausgleichfläche angenommen (114, 156, 185 km). Bei den Airyschen Reduktionen wurden drei verschiedene Annahmen über den Dichteunterschied zwischen Sial und Sima, nämlich 0,2, 0,3 und 0,6 gemacht und entsprechende Annahmen über die Erdkrustendicke im Meeresniveau (77, 64, 40 km). Die Untersuchung ergab nun, daß die Airysche Theorie den Schwereverlauf etwas besser darzustellen vermag als die Hayfordsche. Besonders wurde dies an den Messungen aus Amerika, Kaukasien und den Alpen bestätigt. Die günstigste Ausgleichtiefe (nach der Prattschen) und die günstigste Erdkrustendicke (nach der Airyschen Theorie) sind nicht in allen Gebieten der Erde die gleiche. Die günstigste Krustendicke schwankt nach Airy zwischen 30 und 80 km für die verschiedenen Teile der Erde.

Die hier ausgeführte Reduktion zeigt ferner, daß entgegen den bisherigen Annahmen, Harz und Riesengebirge, sowie auch die Randsenke der Alpen, Karpaten und Kaukasiens und die Kettengebirge selbst isostatisch kompensiert sind.

Mittels der isostatisch reduzierten Schwerestationen wird die Schwereformel von neuem abgeleitet, und zwar zunächst gesondert aus Beobachtungen erstens in Europa und Afrika, zweitens in Amerika und drittens in Asien. Der Vergleich ergibt, daß die Schwere, wie schon Helmert zeigte, nicht nur von der Breite, sondern auch von der Länge abhängt. Die Zusammenfassung aller Stationen unter der Annahme, daß die Erde ein dreiachsiges Ellipsoid ist, ergibt dann die unten angeführte Formel. Zum Vergleich füge ich die von Helmert und die von Berroth abgeleitete Schwereformel bei.

Helmert (1915):

$$\gamma = 978{,}052\ [1 + 0{,}005285 \sin^2\varphi - 0{,}000007 \sin^2 2\varphi + 0{,}000018 \cos^2\varphi \cos 2(\lambda + 17^0)];$$

Berroth (1916):

$$\gamma = 978{,}046\ [1 + 0{,}005296 \sin^2\varphi - 0{,}000007 \sin^2 2\varphi + 0{,}000012 \cos^2\varphi \cos 2(\lambda + 10^0)];$$

Heiskanen (1924):

$$\gamma = \underset{\pm 3}{978{,}052}\ [1 + \underset{\pm 6}{0{,}005285} \sin^2\varphi - 0{,}000007 \sin^2 2\varphi + \underset{\pm 3}{0{,}000027} \cos^2\varphi \cos 2(\lambda - \underset{\pm 5}{18^0})].$$

Die Abplattung beträgt nach Helmert in 10^0 W $\frac{1}{296{,}7}$; in 80^0 E $\frac{1}{298{,}9}$, nach Heiskanen in 18^0 E $\frac{1}{294{,}3}$ in 72^0 W $\frac{1}{299{,}0}$.

Die Differenz der Halbachsen im Äquator beträgt nach Helmert 230 m, nach Heiskanen 345 m ± 38, nach Berroth 150 m ± 58.

Die Erde muß somit wohl als ein dreiachsiges Ellipsoid angesehen werden.

Eine beigegebene Karte zeigt den Wert der Schwereanomalien in Europa, Nordafrika und Kaukasien, bezogen auf die aus der obigen Formel folgenden Normalwerte für die dreiachsige Erde. Die Anomalien zeigen einen recht regelmäßigen Verlauf.

G. Angenheister.

M. Lecat, Bibliographie de la Relativité. 8⁰. XII u. 291 S. u. Anhang. Brüssel, H. Lamertin. 1924.

Diese sehr gewissenhafte Zusammenstellung aller auf die Relativitätstheorie bezugnehmenden bis Anfang 1924 erschienenen Publikationen ist nach den Namen

der Autoren alphabetisch geordnet und enthält die genauen Zitate von über 3000 Büchern und Abhandlungen. Ein beigefügtes Hilfsregister bringt dieselben Arbeiten nochmals in chronologischer Reihenfolge. Verf. stellt ferner eine Statistik der räumlichen und zeitlichen Verteilung der relativistischen bzw. antirelativistischen Schriften und ihrer Autoren auf. Deutschland steht mit 350 Autoren an der Spitze, dann kommt England mit 185, Frankreich mit 150, Amerika mit 128. Eine Kurve, welche die Zahl der jährlich erschienenen Publikationen als Funktion der Zeit darstellt, zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum um 1922.

Ein Anhang zu dem Werke bringt noch die Bibliographien folgender Gebiete: Determinanten höheren Ranges, Variationsrechnung, trigonometrische Reihen, Azeotropismus. Thirring.

Tagesereignisse.

Klimatologische Tagung in Davos vom 17.—22. August, veranstaltet vom Institut für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkuloseforschung. Es sind folgende Abteilungen vorgesehen:

Allgemeines.
Physikalisch-meteorologische Abteilung.
Biologische Abteilung.
Klinische Abteilung.

Für die Physikalisch-meteorologische Abteilung sind folgende Vorträge vorgesehen:

Dr. Cuomo, Capri: Klimatologie, Klimato-Physiologie und Therapie am Golf von Neapel.
Prof. Dorno, Davos: Die Klimatologie des Hochgebirges.
Geh. Rat Prof. Dr. Hellmann, Berlin: Extreme der Klimawerte der Erde.
Prof. Dr. Maurer und Lüschg, Zürich: Verdunstungsmessungen an freien Wasseroberflächen im Hochgebirge.
Prof. Dr. Edgar Meyer, Zürich: Bedeutung des Ozongehaltes der Atmosphäre für die Sonnenstrahlung.
Prof. Dr. Wigand, Halle: Luftelektrizität der freien Atmosphäre.

Teilnehmerkarte: Frs. 20.—, inbegriffen die Kongreßverhandlungen. Die Kongreßteilnehmer genießen eine Reihe von Vergünstigungen. Wir nennen: Erlaß der Visumspesen, erhebliche Ermäßigung der Fahrtaxen (auf den Bündnerbahnen halbe Preise), günstige Unterkunftsverhältnisse (drei Kategorien: Frs. 10.—, 12.— und 15.— bei voller Pension). Anmeldungen an das Institut für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkuloseforschung in Davos.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. K. Kunz für Chemie, an der Universität Gießen Dr. Harald Geppert für reine und angewandte Mathematik, an der Universität Erlangen Dr. Erich Rosenheuer für Chemie, an der Technischen Hochschule Berlin der Leiter der physikalischen Abteilung der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt in Adlershof Dr. phil. H. Koppe für Physik, an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag Professor Dr. Karl Lichtenecker für Physik.

Ernannt: Der Dozent für Zementtechnik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Hans Kühl zum Honorarprofessor ebenda, der ord. Professor Privatdozent für Astronomie an der Münchener Universität und Hauptobservator an der Sternwarte ebenda Dr. Ernst Großmann zum a. o. Professor, Eugenio Manzella zum Professor der chemischen Technologie an der Ingenieurschule zu Palermo, der Professor für Chemie am Kgl. Technischen Institut Piacenza Lina Modini wurde in gleicher Eigenschaft an das Kgl. Technische Institut Genua versetzt.

Berufen: Der Ordinarius und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Göttingen Prof. Dr. Adolf Windaus nach Freiburg i. B. als Nachfolger von Professor H. Wieland, Prof. Andrea Sanna, Ordinarius für Chemie am Technischen Institut zu Sassari, erhielt einen Lehrauftrag für allgemeine Chemie an der Universität Sassari.

Ehrung: Professor Dr. Lise Meitner vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem hat für ihre Arbeiten über die β- und γ-Strahlen radioaktiver Substanzen den Lieben-Preis der Wiener Akademie der Wissenschaften erhalten, dem Geh. Rat Dr. R. Willstätter, ord. Professor für Chemie u. Direktor des chemischen Laboratoriums, ist in Anerkennung seiner Verdienste um den Ausbau des Deutschen Museums in München der goldene Ehrenring verliehen worden, Professor Dr. F. Plotnikow ist zum ordentlichen Mitglied von „American Elektrochemical Society", Columbia University, New York, gewählt worden, der Kantonchemiker und Lehrer an der Kantonschule in Schaffhausen Professor J. Meister wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich zum Ehrendoktor der Naturwissenschaften ernannt.

Auszeichnung: Die Akademie der Wissenschaften der Vereinigten Staaten hat dem Physiker Professor Nils Bohr in Kopenhagen in Anerkennung seiner Untersuchungen über den Bau der Atome die Barnard-Medaille verliehen.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt Geheimer Hofrat Dr. Karl Schering (am 21. April 1925), der Mathematiker der Universität Göttingen Geh. Rat Prof. Dr. Felix Klein in Göttingen.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 13. 1. Juli 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 15 am 10. Juli 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Vorgang bei der „Atomzertrümmerung“ durch α-Strahlen[1]).

Von Gerhard Kirsch.

Über die Art des Vorgangs bei der Atomzertrümmerung durch α-Strahlen im einzelnen wurden bereits lange, bevor man sichere experimentelle Grundlagen dafür hatte, von verschiedenen Seiten Vermutungen geäußert. Der wichtigste Versuch dieser Art ist: die Aufstellung der sogenannten Satellithypothese von E. Rutherford und J. Chadwick[2]), der annahm, daß bei den Elementen, die weitreichende H-Strahlen geben, ein oder mehrere H-Satelliten den Kern in relativ bedeutendem Abstand umkreisen, während im Gegensatze hierzu bei den Kernen der übrigen Elemente die eventuell vorhandenen Protonen sich sehr nahe um den Kern bewegen oder in das Innere desselben eingebaut sind. Durch bevorzugte Impulsübertragung von der heranfliegenden α-Partikel auf den Satelliten ohne tiefergehende Wirkung auf den Restkern sollte der Satellit den nötigen Impuls bekommen, um die anziehende Sphäre des Kernes verlassen zu können. Zur Begründung dieser Anziehung zog Rutherford die Annahme eines Vorzeichenwechsels im Kraftgesetz zwischen positiven Ladungen heran, die auch zur Erklärung der Stabilität der überwiegend positiv geladenen Atomkerne dienen soll. Gegen diese Annahme hat sich H. Pettersson[1]) gewendet mit Hinweis auf die bindende Wirkung der Kernelektronen, deren Anwesenheit in einer bestimmten Mindestzahl in jedem Kern eine Vorbedingung für die Stabilität sein muß. Daß in unmittelbarster Nähe eines zusammengesetzten Kernes unter Berücksichtigung der elektrostatischen Induktion ein anziehendes Kraftfeld bestehen kann, allerdings in einer Ausdehnung, die den Voraussetzungen der Satellithypothese keineswegs entspricht, hat derselbe Verfasser gezeigt[2]). Die Satellitvorstellung sollte noch insbesondere dazu dienen, die Abhängigkeit der H-Strahlengeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der einfallenden α-Strahlen zu erklären.

Für die Abhängigkeit dieser beiden Größen, bzw. der Energien voneinander haben wir, wenigstens für Stickstoff, eine sehr einfache, exakt gültige Beziehung gefunden[3]), die als Ausgangspunkt für die Entwicklung unserer Anschauungen auf diesem Gebiete wohl geeignet sein dürfte.

---

1) Die folgenden Ausführungen waren im wesentlichen vor etwa einem Jahre bereits abgeschlossen. Die jüngste Veröffentlichung von E. Rutherford (Engineering, 10. April 1925) veranlaßt mich, auch meinerseits meine Auffassungen über die Vorgänge bei der Atomzertrümmerung auszusprechen.

2) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921 u. **44**, 417, 1922.

1) H. Pettersson, Proc. Phys. Soc. Lond. **36**, Part 3, 194, 1924.

2) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 172 u. Ark. f. Mat., Astr. och Phys. **19** (B), Nr. 2.

3) Mitt. Ra-Inst. Nr. 169, Wiener Ber. **133** (IIa), 461, 1924.

I.

Wir setzen voraus:

1. Das stoßende α-Teilchen wird in den getroffenen N-Kern aufgenommen.
2. Das H-Teilchen wird unmittelbar nach Aufnahme des α-Teilchens in den Kern ausgesandt.
3. Die Energie, mit der das H-Teilchen ausgesendet wird, ist unabhängig von der Richtung, in der es den Kern verläßt.
4. Der Impulssatz gilt für den Vorgang in allen Phasen.

Dann haben wir bei gegebener α-Strahlgeschwindigkeit (oder Reichweite) die größte Geschwindigkeit oder Reichweite des H-Strahls in dem Falle, daß der H-Strahl dieselbe Richtung hat, wie der stoßende α-Strahl.

Nun untersuchen wir getrennt die beiden Phasen des Vorgangs, einmal die Aufnahme der α-Partikel, dann die Aussendung der H-Partikel, in energetischer Beziehung. Geschwindigkeit der α-Partikel vor dem Stoß, Masse derselben und die Masse des Stickstoffkerns liefern uns die Geschwindigkeit des aufgebauten neuen Kerns von der Masse (Atomgewicht) 18 und Kernladung 9, damit auch die kinetische Energie des entstandenen Gebildes, das sich von dem N-Kern erstens durch den höheren Gehalt an Protonen und Elektronen, zweitens durch einen bestimmten Energiegehalt unterscheidet. Ein Summand dieser Energie, deren absoluter Betrag uns unbekannt ist, und zwar eben die Mitgift, die die stoßende α-Partikel in den neuen Kern mitbrachte, vermögen wir zu berechnen als Differenz der kinetischen Energie der α-Partikel vor dem Stoß und der kinetischen Energie des entstandenen Kernes (Tabelle I). Das

Tabelle I. (Stickstoff.)

Primärstrahlreichweite . . .	8,6	7,0	6,0	4,9		cm
Geschwindigkeit von F^{18}	4.6	4.3	4.1	3.8	10^8	cm
Kinetische Energie von F^{18}	31	27	24	21	10^{-7}	erg
Innerer Energiezuwachs von F^{18}	109	95	86	74	10^{-7}	erg
Differenzen der inneren Energien		14	9	12	10^{-7}	erg

durch den Stoß entstandene Produkt, ein Fluorisotop vom Atomgewicht 18, ist energetisch in jedem einzelnen Falle anders beschaffen, denn sein Energiegehalt hängt ersichtlich von der Geschwindigkeit des Primärstrahls ab. Wir interessieren uns nun dafür, wodurch sich die Reaktionsprodukte in den verschiedenen experimentell realisierbaren Fällen (verschiedene Reichweite der Primärstrahlen) unterscheiden, denn wir wollen diese Differenzen der Energiegehalte der nunmehr unter Abgabe von H-Strahlen zerfallenden Fluorisotope mit den Differenzen der bei der H-Emission freiwerdenden Energien vergleichen. Diese letzteren berechnen wir folgendermaßen (Tabelle II). Aus der maximalen

Tabelle II. (Stickstoff.)

Primärstrahlreichweite .	8,6	7,0	6,0	4,9		cm
H-Strahlenreichweite . .	51	40	34	26		cm
Absolute Geschwindigkeit der H-Strahlen .	3,73	3,44	3,26	2,98	10^9	cm
Relativgeschwindigkeit der H-Strahlen gegen den Kern	3,27	3,01	2,85	2,60	10^9	cm
Bei der H-Emission freiwerdende Energie . .	93	79	71	59	10^{-7}	erg
Differenzen dieser Energien		14	8	12	10^{-7}	erg

Reichweite der H-Strahlen nach vorwärts berechnen wir die absolute Geschwindigkeit der H-Partikeln unter Zugrundelegung des Geigerschen Gesetzes

$$R = a \cdot v^3$$

und der Bohrschen Theorie für die Reichweite von Partikeln verschiedener Masse und Ladung beim Durchgang durch leichte Elemente, die sich bei Anwendung auf die natürlichen H-Strahlen anscheinend bewährt hat. Aus der absoluten Geschwindigkeit erhalten wir durch Subtraktion der Geschwindigkeit des zerfallenden F-Kerns die relative Geschwindigkeit, mit der die H-Partikel von demselben ausgeschleudert wird. Die Kenntnis dieser Geschwindigkeit erlaubt uns, die Energie zu berechnen, die bei diesem H-Zerfall frei wird. Sie ist gleich der Summe der kinetischen Energien von H-Teilchen und Restkern in bezug auf den gemeinsamen Schwerpunkt. Der Restkern ist ein Sauerstoffisotop vom Atomgewicht 17. Bilden wir nun die Differenzen zwischen den H-Zerfallsenergien für die verschiedenen Fluorisotopen, so zeigt sich, daß sie übereinstimmen mit den Differenzen der Energiegehalte dieser Fluorisotopen.

Das bedeutet, daß bei der Aussendung eines H-Teilchens aus einem soeben entstandenen Fluorisotop F^{18}, das H-Teilchen soviel Energie mitbekommt, daß das Endprodukt auch energetisch unter allen Umständen dasselbe wird. Es entsteht, um spektroskopisch zu sprechen, wahrscheinlich ein dem Grundterm der betreffenden Kombination von Elementarladungen entsprechender stationärer Zustand.

Die genaue Übereinstimmung, die man bei den oben genannten Annahmen mit der Erfahrung erzielt, ist wohl als Beweis dafür anzusehen, daß bei Stickstoff tatsächlich das auf einen Kern treffende α-Teilchen in denselben aufgenommen wird, wenn der Stoß Anlaß zur

Entsendung eines schnellen H-Teilchens wird. Damit ist zugleich die Explosionshypothese, die als Alternative zu der unnötig komplizierten und speziellen Satellithypothese Rutherfords von H. Pettersson aufgestellt worden ist, in einer speziellen Form für N als richtig erwiesen. Auch der Nachweis, daß nach rückwärts reflektierte α-Partikeln bei Kohlenstoff, Magnesium und Aluminium in einer viel kleineren Zahl als die der gleichzeitig beobachteten H-Teilchen auftreten, macht nach H. Pettersson[1]) das Steckenbleiben der Projektile im getroffenen Atomkern höchst wahrscheinlich. Schließlich zeigen neuere in Cambridge von S. Blackett[2]) nach der Nebelstrahlmethode ausgeführte Versuche auch für Stickstoff das Fehlen von reflektierten α-Partikeln in den Fällen, wo der Zusammenstoß zur Entsendung einer H-Partikel führt.

II.

Die Gültigkeit der oben hergeleiteten Beziehung beweist, daß die Aussendung der H-Partikel so rasch nach der Einverleibung der α-Partikel in den N-Kern erfolgt, daß der neu entstandene Kern praktisch noch seine volle beim Zusammenstoß erhaltene Geschwindigkeit besitzt. Hieraus ergibt sich eine obere Grenze für die Lebensdauer des intermediären Zwischenproduktes F^{18} zu etwa 10^{-10} Sekunden. Einmal weil das weniger als die Größenordnung der Leuchtdauer eines angeregten Atoms, also mutmaßlich weniger als die Dauer eines „Quantensprungs" ist[3]), vor allem aber, weil energetisch die Zwischenprodukte F^{18} eine kontinuierliche Reihe bilden, also dieses Zwischenprodukt im allgemeinen keinen quantenmäßig ausgezeichneten Zustand darstellen kann, müssen wir wohl die Aufnahme der α-Partikel und die Abgabe der H-Partikel als zwei praktisch gleichzeitige Vorgänge, also eigentlich als einen einheitlichen Vorgang auffassen. Von einem Aufbau eines Fluoratomes, wenn auch von noch so kurzer Lebensdauer, kann man daher nicht reden. Ein Aufbau findet nur insofern statt, als das schließlich resultierende Sauerstoffisotop O^{17} einen Kern von größerer Masse und Ladung als das Ausgangsatom N^{14} darstellt.

Es erscheint wohl sehr fraglich, ob ein solches in der Natur nicht in nachweisbarer Menge existierendes O-Isotop stabil ist. Die Frage, was wir zu erwarten haben, wenn es nicht stabil ist, kann man auf folgende Weise zu beantworten suchen: Beim erzwungenen Zerfall unter Aussendung eines H-Strahles ist wohl der Endzustand energetisch wohl definiert, nicht aber der Anfangszustand, sei es, daß man Stickstoffkern und bewegte α-Partikel, sei es, daß man das eventuelle Zwischenprodukt F^{18} als den Ausgangszustand ansieht. Nachdem das Atom aber durch Aussendung der H-Partikel mit der überschüssigen Energie sozusagen seine Energiewirtschaft wieder selbst in die Hand genommen hat, ist bei einem eventuellen weiteren Zerfall mit einem wenigstens metastabilen, jedenfalls quantenmäßig definierten Ausgangszustand zu rechnen. Damit liegt aber derselbe Fall vor, wie bei den radioaktiven Elementen. Daher haben wir im Falle einer Instabilität des entstandenen Produktes wahrscheinlich nicht mit H-, sondern mit α- oder β-Emission zu rechnen, bis ein stabiles Endprodukt erreicht ist. Bei O^{17} kommt wohl in erster Linie α-Emission in Betracht, weil eine β-Emission zu einem Produkt (F^{17}) führen würde, das sichtlich in einem Gebiet geringerer Stabilität (größere Entfernung von der mittleren Atomgewicht-Ordnungszahl-Kurve) liegen würde. Zwei aufeinanderfolgende α-Zerfälle dagegen würden über C^{13} zu dem stabilen Be^{9} führen.

III.

Der Grundgedanke der Explosionshypothese von H. Pettersson ist der, daß im Gegensatz zur Satellithypothese angenommen wird, daß bei der sogenannten Atomzertrümmerung nicht nur eine mehr oder weniger isolierte Einwirkung auf ein einzelnes Proton stattfindet, sondern daß die Emission eines H-Teilchens die Folge der allgemeinen Erschütterung und Umgruppierung des getroffenen Atomkernes unter dem Einfluß vor allem der Coulombschen Kräfte der heranfliegenden α-Partikel ist. Zu der oben eingeführten und als brauchbar erwiesenen Spezialisierung (Unabhängigkeit der Energie von der Emissionsrichtung) wollen wir noch versuchsweise Unabhängigkeit der Zahl von der Emissionsrichtung annehmen, eine von vornherein gar nicht selbstverständliche Annahme, besonders wenn man den Prozeß der α-Aufnahme und H-Abgabe als direkt gekoppelt betrachtet.

Wir wollen zeigen, daß die Form der Absorptionskurven der H-Strahlen, die man mit verschiedenen Anordnungen aus N erhält, mit dieser Annahme sehr wohl verträglich sind. Zu diesem Zwecke leiten wir die Gleichung der Absorptionskurve einer winkelgestreuten H-Partikelgruppe ab, wie sie von einer scheibenförmigen Strahlenquelle, die senkrecht auf die Richtung

1) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 173.

2) E. M. S. Blackett, Roy. Soc. Lond. 29. Januar 1925. ref. Nature 115, 212.

3) Leuchtdauer, Verweilzeiten u. dgl. Größen brauchen allerdings im Kern, wo es sich um so viel höhere Frequenzen handeln mag, nicht notwendig dieselbe Größenordnung zu haben.

zum Beobachter (Szintillationsschirm) steht, in der Nähe dieser Quelle, z. B. vom ersten Wegzentimeter der α-Strahlen in Stickstoff erzeugt werden. Die Entfernung Primärstrahlenquelle—Schirm nehmen wir so groß an, daß man dagegen in erster Näherung den Abstand von der Primärstrahlenquelle, in dem die Sekundärstrahlen erzeugt werden, vernachlässigen kann. Diese Annahme ist streng erfüllt für den Fall, daß feste Substanzen bestrahlt werden.

Wir nennen die Geschwindigkeit des Gebildes: N-Kern plus α-Teilchen, das den H-Strahl aussendet,

$$V = V_\alpha \frac{m_\alpha}{m_N + m_\alpha}.$$

Wenn die Richtung dieser Geschwindigkeit, also auch die Richtung des stoßenden α-Teilchens mit der Richtung des zur Beobachtung gelangenden H-Strahls den Winkel φ einschließt, so addiert sich zu der Eigengeschwindigkeit w des H-Strahls in bezug auf den explodierenden Kern noch die von diesem Winkel abhängige Geschwindigkeitskomponente

$$v = V \cdot \cos\varphi.$$

Die Primärstrahlung, also auch die Richtung von V ist in dem Halbraum vor dem Präparat (z. B. RaC) gleichförmig verteilt. Die Zahl von H-Strahlen einer bestimmten Geschwindigkeit zwischen $w+v$ und $w+v+dv$, also die Zahl von α-Strahlen, die einen bestimmten Winkel φ mit der senkrechten auf der Präparatoberfläche einschließen, ist proportional der Zahl von α-Strahlen, die die Einheitskugel (Radius $= V$) um das Präparat in der Zone passieren, die sich im Abstand v vom Präparat befindet und die Höhe dv besitzt, also proportional der Fläche dieser Zone:

$$dZ(v) = \frac{dv}{\sin\varphi} \cdot 2\pi v \operatorname{tg}\varphi = \frac{dv}{\sin\varphi} \cdot 2\pi V \cos\varphi \operatorname{tg}\varphi.$$

Die Fläche der Kugelzone, also die Zahl der H-Strahlen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches ist nur von dv, der Größe dieses Geschwindigkeitsbereiches, nicht aber vom Winkel φ abhängig. D. h. jede Geschwindigkeit ist in unserem H-Strahlenbündel gleich häufig.

Die Absorptionskurven geben aber die Zahl der Partikeln in ihrer Abhängigkeit von der Reichweite. Aus der Geigerschen Beziehung

$$v = a\sqrt[3]{R}$$

erhalten wir

$$dv = \frac{a}{3} R^{-2/3} dR.$$

Die beobachtete Partikelzahl Z nimmt mit abnehmender Reichweite zu, daher

$$Z \sim -\frac{a}{3}\int R^{-2/3} dR + C = -a\sqrt[3]{R} + C.$$

Da die Partikelzahl bei maximaler Reichweite 0 wird, so ist

$$-a\sqrt[3]{R_{\max}} + C = 0$$

und die Integrationskonstante

$$C = \sqrt[3]{R_{\max}},$$

also

$$Z = \varkappa(\sqrt[3]{R_{\max}} - \sqrt[3]{R})$$

die Gleichung der Absorptionskurve einer winkelgestreuten Partikelgruppe der angenommenen Erzeugungsart von der Maximalreichweite bis zu dem Punkte, wo keine Partikeln mehr zuwachsen und den wir als minimale Reichweite bezeichnen wollen. Die Gestalt dieser Kurve ist ganz leicht nach oben konkav bis zur Minimalreichweite herab und von dort an horizontal (Fig. 1). Eine solche Kurve ist also das Resultat

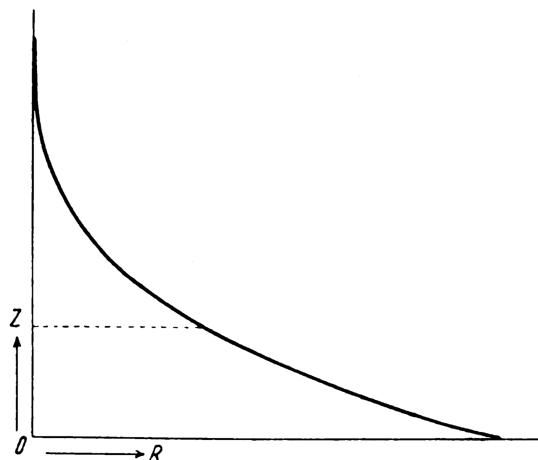


Fig. 1.

des Durchgangs von α-Strahlen einer bestimmten Geschwindigkeit durch N, wenn man ihren Weg so kurz nimmt, daß ihre Geschwindigkeit längs des in N zurückgelegten Weges als praktisch konstant betrachtet werden kann.

Wir wollen nun zum Vergleich mit der Erfahrung übergehen (Fig. 2). Kurve F ist die Absorptionskurve der H-Strahlen aus N, die von ThC-α-Strahlen ($R = 8{,}6$ cm) auf dem ersten Zentimeter ihres Weges erzeugt werden. In welchem Grade diese experimentelle Bedingung erfüllt war, ist aus Fig. 3 zu ersehen, die den Querschnitt des Apparates schematisch in natürlicher Größe zeigt. Nehmen wir an, daß die H-Strahlen praktisch nur nach vorne, d. h. in der Stoßrichtung ausgesendet werden, so hatten wir ein Gemisch von Strahlen, von 8,6 bis

7,6 cm Primärstrahlenreichweite erzeugt, also von 51 bis 44 cm R zu erwarten; Kurve F sollte von 44 cm Absorption abwärts horizontal werden. Da dies ersichtlich nicht der Fall ist, so scheidet diese Möglichkeit vollkommen aus. Wird die

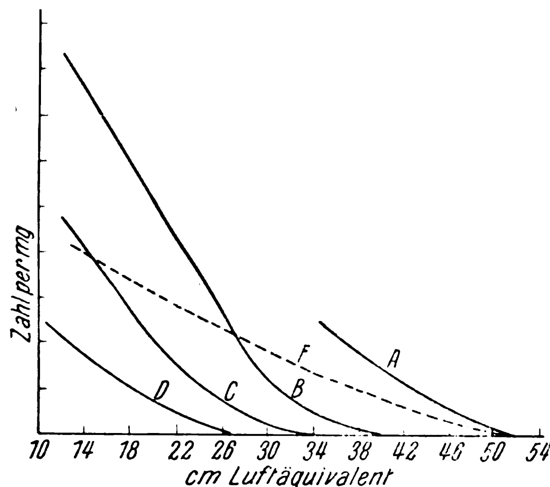


Fig. 2. Nach E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809.

Aussendung von H-Strahlen in namhafter Anzahl aber bis zu 90° gegen die Einfallsrichtung der α-Strahlen angenommen, so sehen wir, daß wir noch einen Zuwachs an Zahl bis zu einer minimalen Reichweite von ca. 25 cm zu gewärtigen haben, denn das ist die Reichweite von rechtwinklig ausgesendeten H-Strahlen bei 6,6 cm

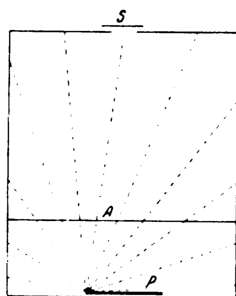


Fig. 3.

Primärstrahlreichweite und diese Restreichweite haben die ThC-Strahlen noch, die vom Rande des Präparatenscheibchens auf den entferntesten Teil der Gefäßwand gerichtet sind. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die in den Randteilen des Gefäßes erzeugten H-Strahlen die Absorptionsglimmer schief durchsetzen, was ihre Reichweite wieder um ein paar Zentimeter kleiner erscheinen läßt, und schließlich haben wir, falls Strahlen von 4 cm Reichweite noch zertrümmernd wirken, woran nach den letzten Untersuchungen in Wien nicht zu zweifeln ist, auch noch die H-Strahlen zu berücksichtigen, die nach Durchsetzung der Ag-Folie A von 3,7 cm Luftäquivalent in dem dahinter befindlichen Stickstoff erzeugt werden und die eine maximale Reichweite von 19 cm besitzen. Der allgemeine Charakter der Kurve F (Fig. 2) steht also mit unserer Annahme nicht nur nicht im Widerspruch, sondern schließt eine bedeutendere Änderung der H-Teilchenzahl mit dem Winkel geradezu aus.

Die anderen Absorptionskurven in Fig. 2, bei deren Aufnahme die α-Strahlen 3,5 cm in Stickstoff zurücklegten, lassen sich noch besser mit der theoretischen Kurve (Fig. 1) in Übereinstimmung bringen. Kurve B z. B. ist durch Übereinanderlagerung von lauter Kurven des Typus Fig. 1 mit immer kleiner werdender maximaler Reichweite gebildet zu denken. Dies erklärt die relativ starke Krümmung am Ende. Von ca. 25 cm abwärts wird sie praktisch gerade; von dort an haben wir auch theoretisch mit langsamerer Zunahme der H-Teilchenzahl zu rechnen, weil die entfernteren Teile der α-Strahlbahnen über 2 cm von der Quelle, also unter 5 cm Reichweite, nicht mehr voll zur Wirkung kommen. Ja man könnte aus der Gestalt der Kurve geradezu die Weite des bei der Untersuchung verwendeten Gefäßes ablesen.

Die bisherigen Betrachtungen sprechen jedenfalls dafür, daß wir die Kurve B als typische Absorptionskurve für H-Strahlen einheitlicher Herkunft auffassen dürfen, wenn der Sekundärstrahler den Halbraum vor dem Präparat bis zu einem gewissen Abstand erfüllt und in der Richtung senkrecht zum Präparat beobachtet wird. Einheitliche Herkunft bedeutet dabei Gültigkeit einer derartigen Beziehung zwischen Primär- und Sekundärstrahlenenergie, wie sie für N oben abgeleitet wurde, für alle H-Emissionen.

IV.

Wenn wir die H-Strahlreichweiten aus Aluminium betrachten, so finden wir zunächst keine Spur der Gesetzmäßigkeit, die beim Stickstoff so schön zum Ausdruck kam. Der allgemeine Charakter der Kurven B, C, D (Fig. 4) aber legt folgende Auffassung nahe: Die Kurven B und C unterscheiden sich von dem bei Stickstoff gefundenen Absorptionskurventypus in einem wesentlichen Punkte. Von kleinen Absorptionswerten herkommend nimmt von einer gewissen Stelle an die Krümmung bedeutend zu, so wie beim Stickstoff, dort aber, wo die Stickstoffkurve die Abszissenachse erreicht, schließt sich beim Aluminium noch ein nahezu horizontales, ziemlich geradliniges Stück an, das uns die Existenz einer wenig zahlreichen aher sehr weit reichenden

Partikelgruppe anzeigt. Wir wollen also die Kurven A, B und C als das Resultat der Übereinanderlagerung von H-Strahlen ansehen, die zweierlei Prozessen ihre Entstehung verdanken. Die kürzere der beiden Gruppen, die für sich allein den vom Stickstoff her bekannten auch theoretisch ableitbaren Kurventypus rein zeigen würde, wollen wir versuchsweise als diejenige ansehen, die einem analogen Prozeß, wie beim Stickstoff ihre Entstehung verdankt, nämlich Aufnahme des α-Teilchens in den Kern und Aussendung des H-Teilchens unter Entstehung eines Produktes von stets gleichem Energiegehalt. Der Beginn der stärkeren Krümmung nach oben, wenn man von rechts nach links geht, bedeutet dann die jeweilige maximale

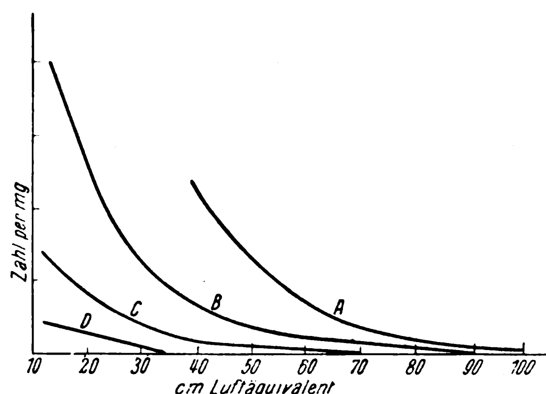


Fig. 4. Nach E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag, **42**, 809.

Reichweite dieser Gruppe. Nun sind erstens schon Reichweiten bei kleiner Partikelzahl schwer genau zu bestimmen; zweitens ist ein so flacher Knick an sich schon schwer auffindbar und vielleicht durch den Kurvenzug beim Verbinden der Beobachtungspunkte etwas ausgeglichen worden; drittens wissen wir einstweilen nichts Sicheres über die Kurvengestalt der längeren, zu subtrahierenden Gruppe; wir haben sie vielleicht auch als ganz leicht nach oben konkav zu erwarten. Aus allen diesen Gründen ist eine so scharfe Prüfung der Theorie am Erfahrungsmaterial, wie beim Stickstoff hier nicht möglich wegen der mangelnden Genauigkeit, mit der die Reichweiten der H-Strahlenhauptgruppe bestimmbar sind. Wenn wir aber als Reichweite der von 4,9 cm Primärstrahlreichweite erzeugten sekundären H-Strahlen 33 cm setzen — dieser Wert ist als recht sicher anzusehen, weil erstens hier ersichtlich die wenig zahlreiche, weitreichende H-Strahlgruppe schon vollständig fehlt und andererseits nach den in Wien gemachten Erfahrungen α-Strahlen von kleinerer als der hier in Frage kommenden Reichweite sicher noch zertrümmernd wirken —, dann können wir auf diesen Wert die Berechnung der H-Strahlenreichweiten gründen, die zu größeren α-Reichweiten (6, 7 und 8,6 cm) gehören, unter denselben Annahmen, die sich beim Stickstoff bewährt haben. Tabelle III gibt die so errechneten Werte und ermöglicht den Vergleich mit Rutherfords Kurven. Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, läßt aber immerhin die Annahme berechtigt erscheinen, daß es sich hier ebenfalls um H-Zerfall nach Aufnahme des α-Teilchens in den Kern handelt.

Tabelle III. (Aluminium.)

Primärstrahlreichweite . .	8,6	7,0	6,0	4,9	cm
H-Strahlenreichweite der Hauptgruppe	60	48	41	33	„
H-Strahlenreichweite der weitreichenden Gruppe	ca. 108	90	70	—	„

Es erhebt sich jetzt die Frage nach der Herkunft der weitreichenden H-Partikelgruppe. Als Leitsatz wollen wir festhalten, daß ein energetisch wohldefiniertes Endprodukt des Prozesses entsteht. Der Fall, daß das α-Teilchen in den Kern aufgenommen wird, ist dann bereits ausgeschlossen, weil mit den beiden Bedingungen, Aufnahme des α-Teilchens und energetisch gleiches Endprodukt, in Verbindung mit dem Impulssatz die Geschwindigkeiten des H-strahlenden Gebildes und die Geschwindigkeitsdifferenzen bzw. Energiedifferenzen der H-Strahlen festgelegt sind. Die experimentellen Daten geben bei dieser Betrachtungsweise des Vorgangs eine mehr als doppelt so große Energiedifferenz für die H-Strahlenemission bei 7 und 6 cm Primärstrahlenreichweite als die Theorie. Es steht also fest, daß das stoßende α-Teilchen nicht in allen Fällen in dem getroffenen Kern haften bleibt. Eine zweite Möglichkeit wäre der Durchgang oder die Reflexion des α-Teilchens unter Mitteilung eines bestimmten Energiebetrages an den Kern. Dann müßten aber die H-Teilchen stets mit der gleichen Geschwindigkeit den Kern verlassen und ihre Geschwindigkeitsunterschiede ausschließlich den Geschwindigkeitsunterschieden des explodierenden Kernes verdanken. Diese Geschwindigkeitsunterschiede sind aber, wenn man auch die von ThC-α-Teilchen erzeugten H-Strahlen mit in Betracht zieht, viel größer als die Geschwindigkeit, die ein vollkommen elastisch reflektiertes α-Teilchen einem Aluminiumkern überhaupt zu erteilen vermag. Also erscheint auch diese Annahme quantenhafter Energieübertragung im vorliegenden Fall undiskutabel. Andere Möglichkeiten gibt es eine ganze Reihe. Da wir aber über dieselben, soweit sie vernünftig erscheinen, weder in posi-

tiver noch in negativer Richtung etwas Bestimmtes auszusagen vermögen, erscheint es uns nicht als Aufgabe dieser Zeilen, näher auf dieselben einzugehen. Sicher scheint uns nur zu sein, daß man mit einem einzigen mit Protonen besetzten Energieniveau nicht auskommt. Die experimentellen Daten: erstens die relativ geringe Zahl der längsten H-Strahlengruppe, zweitens ihr Auftreten erst von 6 cm Primärstrahlenreichweite aufwärts neben der Hauptgruppe legen die Vorstellung eines innersten höchsten Kernniveaus nahe, das erst von den schnellsten α-Partikeln und unter diesen wieder nur von den zentralsten Treffern Energie mitgeteilt bekommen kann.

V.

Bevor wir dazu übergehen, noch einige allgemeinere Fragen des Kernbaus zu erörtern, müssen wir noch einiger experimenteller Ergebnisse von E. Rutherford und J. Chadwick gedenken, die wiederholt eine falsche Deutung, vor allem auch durch diese Autoren selbst erfahren haben[1]). Wir meinen die sogenannten rückwärtigen H-Strahlen aus den Elementen B, N, F, Na, Al und P. Aus der l. c. gegebenen Beschreibung der Anordnung geht hervor, daß die Substanz als nahezu ebene Fläche dem ebenfalls ebenen Präparat unmittelbar gegenübersteht. Das Präparat ist RaC auf einer Metallfolie, deren aktivierte Seite der Substanz zugekehrt und vom Beobachter abgekehrt ist. Bei allseitig gleichmäßig verteilter Sekundärstrahlrichtung kann man auf diese Verhältnisse die gleichen Überlegungen anwenden, wie sie im Abschnitt III bei den vorwärtigen H-Strahlen aus Stickstoff angestellt wurden. D. h. wir haben dieselbe Kurvengestalt zu erwarten, nur daß die maximale Reichweite nicht zu den „rückwärtigen" H-Teilchen gehört, bei denen ja die Geschwindigkeit des explodierenden Atomkernes als Verzögerung in Rechnung zu setzen ist, sondern zu rechtwinkelig zur Primärstrahlrichtung ausgesendeten H-Strahlen, die von α-Partikeln erzeugt sind, die streifend in die Substanz einfallen.

Damit sind alle Rechnungen hinfällig, die auf der Annahme fußen, daß die von Rutherford und Chadwick an den 6 zuerst zertrümmerten Elementen gemessenen rückwärtigen Reichweiten zu solchen H-Teilchen gehören, die vom getroffenen Atom in die Richtung ausgesendet werden, aus der das α-Teilchen kam.

Nach den zahlenmäßigen Verhältnissen haben wir es bei B und F wahrscheinlich mit H-Zerfall nach Aufnahme des α-Teilchens in den Kern zu tun, ohne daß noch eine längere H-Strahlengruppe wie bei Aluminium dazu tritt, denn die Geschwindigkeisdifferenz der vorwärtigen und rechtwinkligen Strahlen entspricht bei diesen beiden fast genau der Geschwindigkeit des explodierenden Kerns (Tabelle IV).

Tabelle IV.

	B	N	F	Na	Al	P	
Beobacht. Geschwindigkeitsdifferenz zwischen vorwärtigen und rückwärtigen (recte rechtwinkeligen) H-Strahlen	5,1	8,0	3,9	5,7	4,2	3,6	10^8 cm
Geschwindigkeit des explodierenden Kernes nach Aufnahme der α-Partikel	5,1	4,3	3,3	2,8	2,4	2,2	10^8 cm

Bei Na und P ist dagegen die Geschwindigkeitsdifferenz der vorwärts und rückwärts (recte rechtwinkelig) emittierten H-Strahlen fast doppelt so groß, ähnlich wie bei Aluminium; bei diesen drei Elementen haben wir es vermutlich, wie dies bei Aluminium ja ziemlich sicher zu sein scheint, was die Maximalreichweite betrifft, mit einer H-Strahlgruppe anderer Herkunft zu tun, als bei den leichteren Elementen, unter halbelastischer Reflexion der α-Teilchen. Der Stickstoff macht unter diesen allerdings eine Ausnahme. Bei ihm ist die fragliche Geschwindigkeitsdifferenz ebenso ungefähr das Doppelte der Geschwindigkeit des explodierenden Kernes wie bei den schwereren Elementen der zweiten kleinen Periode, obwohl die Maximalreichweiten nach vorwärts sichtlich einem H-Zerfall unter Aufnahme der α-Partikel entsprechen. Bei Aluminium ist für diese kürzere Hauptgruppe die Übereinstimmung zwischen theoretischer Geschwindigkeitsdifferenz und der aus dem Krümmungsbeginn der Kurven Rutherfords erschlossenen eine befriedigende. Also auch der Vergleich der vorwärtigen und rechtwinkligen (Rutherfords rückwärtigen) H-Strahlen weist auf die Existenz von zweierlei Prozessen bei H-Emission, also wohl auf die Existenz von mindestens zwei mit Protonen besetzten Niveaus bei Al hin.

VI.

Nun haben schon die Wiener Untersuchungen nach der rechtwinkligen Methode vor mehr als einem Jahr[1]) und später die nach der retrograden Methode ein Vielfaches der Partikelzahl

1) Siehe auch G. Kirsch, diese Zeitschr. **26**, 379, 1925.

1) G. Kirsch u. H. Pettersson, Verh. d. D. Phys. Ges. 25. Febr. 1924, 3. Reihe **5**, 22, 1924.

aus den leichten Elementen, auch z. B. aus Al, bei den kleinsten Absorptionen (unter 1 cm Luftäquivalent) ergeben, als sich aus einer vernunftgemäßen Extrapolation der Absorptionskurven Rutherfords und Chadwicks auf diese Absorption erhalten lassen. Daher hat man es bei kleineren Absorptionen unbedingt nochmals mit einem ziemlich unvermittelt einsetzenden Steilerwerden der Absorptionskurven zu tun. Dies macht mindestens die Annahme noch eines dritten niedrigsten, räumlich sehr ausgedehnten Kernniveaus bei Aluminium notwendig. Auch das Steilerwerden der vorwärtigen H-Strahlenkurve aus N in den letzten Zentimetern vor dem Untertauchen unter das Sperrfeuer der RaC-α-Teilchen von 7 cm Reichweite spricht für die Existenz eines zweiten niedrigeren, räumlich ausgedehnten Kernniveaus bei Stickstoff. Über die Art des Vorgangs, wenn die α-Partikel nur dieses niedrigste Kernniveau erreicht, können wir noch nichts Sicheres aussagen. Wahrscheinlich hat es eine so niedrige „Anregungsspannung“, daß schnelle α-Teilchen glatt hindurchkommen und beim „Ionisieren“ (Herauswerfen eines Protons) unter Umständen nur wenig Energie verlieren. Wir vermuten, da diese äußerste mit Protonen besetzte Schale wahrscheinlich den α-Teilchen so wenig Widerstand zu leisten vermag, daß die von Rutherford und Chadwick aus ihren Untersuchungen gefolgerten Kernradien sich in Wirklichkeit mit den Radien des inneren Niveaus decken.

Wir haben in dieser Zeitschrift[1]) bereits einmal den Versuch gemacht, ein Kernmodell zu entwerfen, das möglichst den Einzelheiten der radioaktiven Zerfallsreihen gerecht werden sollte. Wir können an das dort Gesagte im wesentlichen ohne weiteres anknüpfen. Wir nahmen vor allem soweit als möglich reinen He-Aufbau der Kerne an, eine Annahme, die uns vor allem durch die Teilchenzahl N in der Geiger-Nuttallschen Gleichung gestützt erscheint. Wenn auch neuere Erfahrungen die Existenz von α-Teilchen als solchen (vor allem charakterisiert durch den Packungsdefekt) in den Kernen nicht nur fraglich, sondern vor allem durch die Zertrümmerung des C-Atoms durch H. Pettersson[2]) geradezu als ausgeschlossen erscheinen lassen, so glauben wir doch, daß je 4 Protonen mit je 2 Elektronen im Kern eine Art engeren Verband, eine untergeordnete Einheit in irgendeinem Sinne bilden.

Auf die Bevorzugung gewisser Zahlen bei den darüber hinaus noch vorhandenen „freien“

1) Diese Zeitschr. **22**, 20, 1921.

2) H. Pettersson, Mitt. Ra.-Inst. Nr. 168, Wiener Ber. **133**, (IIa), 445, 1924.

Kernelektronen hat W. Kossel als erster hingewiesen. Wir haben auf die Tatsache, daß die Komplettierung eines neuen Kernelektronenniveaus gerade vor den Edelgasen liegt, schon damals aufmerksam gemacht und möchten diese Tatsache heute noch besonders unterstreichen.

Wenn wir nämlich so wie damals alternierende mit quasi H-Teilchen und freien Elektronen abwechselnd besetzte „Schalen“ annehmen und vom Argon aufwärts mindestens noch viermal solche Doppelschichten angesetzt werden und wir es in der ersten kleinen Periode (N!) schon mit 2, bei Al in der zweiten kleinen Periode mit 3 Kernniveaus zu tun haben, so kommen wir für die Kerne der Elemente im allgemeinen zu der gleichen Zahl (mit positiven Ladungen besetzter) Niveaus wie für die Elektronenhülle. Wir sind aus diesem Grunde der Überzeugung, daß die Atome als Ganzes harmonische Bauten sind[1]) und in weitgehendem Maße der Bau von Kern und Hülle Beziehungen aufweisen wird, daß wir vor allem damit rechnen müssen, die Hauptzüge des periodischen Systems auch im Kernbau wiederzufinden.

Was die Kräfte betrifft, denen die Ladungen im Kern unterworfen sind, haben Rutherford und Chadwick, wie schon erwähnt, eine Anziehung zwischen gleichnamigen Ladungen angenommen. Für gewisse Fragen hat H. Pettersson gezeigt, daß eine solche ad hoc-Annahme überflüssig ist und man mit dem Coulombschen Gesetz auskommt. Für den Zusammenhalt der positiven Ladungen im Kern allerdings dürfte man schwerlich mit dem Coulombschen Gesetz das Auslangen finden. Hier aber ergibt sich — nicht als ad hoc-Annahme, sondern nur als Folgerung aus dem Quantenansatz für das Impulsmoment rotierender Ladungen — für die negativen Ladungen im Gegensatz zu den positiven eine bedeutende Zunahme ihrer Feldwirkungen. Nimmt man nämlich die Ladungen im Kern als mit dem Impulsmoment

$$mvr = \frac{h}{2\pi}$$

rotierend an, so erhält man für negative Ladungen, da v ja keinen höheren Wert als c (Lichtgeschwindigkeit) erreichen kann, große Werte für m. Das bedeutet, daß die Feldenergie ein Vielfaches der Energie des ruhenden Elektrons wird. Die Notwendigkeit dieser Folgerung bietet von selbst die Erklärungsmöglichkeit des Vorhandenseins von Kraftfeldern in gewissen Kernzonen, die dort, wo die Protonen umlaufen, in ihrer Wirkung gleichwertig sind mit Zentralkräften, wie sie nötig wären, ein Proton auf

1) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **25**, 265, 1924 u. **28**, 142, 1924.

einer Quantenbahn zu halten. Diese Kräfte sind nicht sehr bedeutend. So würde ein Proton in einquantiger Bahn vom Radius 10^{-12} cm unter dem Einfluß einer anziehenden Punktladung von der Größe 2,88*e* sich im Gleichgewicht befinden.

Das von außen bis zum Kernmittelpunkt abwechselnd zu- und abnehmende Potential ist wohl die Ursache der Stabilität der Kerne. Das Potential nimmt stufenweise von Niveau zu Niveau zu; sobald ein α-Teilchen erstens zentral genug, zweitens schnell genug auf den Kern zufliegt, um ein relatives Potentialmaximum zu erreichen bzw. zu überschreiten, vermag es das entsprechende positive Niveau anzuregen.

Wir möchten noch darauf aufmerksam machen, daß bei unserer Betrachtungsweise nur der Anregung des innersten, höchsten *Al*-Niveaus ein exothermer Vorgang entspricht, während in der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle, wo ein schneller *H*-Strahl den *Al*-Kern, bzw. den eventuell synthetisierten *P*-Kern, verläßt, der Prozeß ebenso endotherm verläuft, wie bei *N*. Beim radioaktiven Zerfall haben wir es mit exothermen Prozessen zu tun. Dies ist ein Grund mehr für die seinerzeit von uns geäußerte Vermutung, daß die beim radioaktiven Zerfall ausgeschleuderten Partikeln den innersten Niveaus entstammen.

Wien, II. Physikal. Inst. der Universität, 19. Juni 1925.

(Eingegangen 20. Juni 1925.)

Die kinetische Theorie der Kompressibilität der Lösungen und binären Flüssigkeitsgemische.

Von K. C. Kar.

Manche experimentelle Arbeiten[1]) über Molekularzerstreuung des Lichtes durch Lösungen und binäre Flüssigkeitsgemische sind in der letzten Zeit veröffentlicht, wo die Dichtezerstreuung bei verschiedener Konzentration nach der wohlbekannten Einsteinschen Gleichung[2]) berechnet wird. Aber, um die Molekularzerstreuung nach Einstein zu berechnen, muß man die entsprechende Kompressibilität kennen. Genügende Kompressibilitäten sind jedoch nicht verfügbar. Außerdem ist, soviel der Verfasser weiß, die Formel für die Variation der Kompressibilität mit der Konzentration nicht bekannt, mit Ausnahme der empirischen und nur beschränkt gültigen[3]) Formel von Dupré und Page[4]).

1) K. Rav, Phys. Rev. **22**, 78, 1923; R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 353, 1923; u. a.
2) Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 275, 1910.
3) Cohen-Schut, Piezochemie, S. 82.
4) Dupré u. Page, C. R. **59**, 490, 1864; **67**, 392, 1868.

In dieser Arbeit werden neue Formeln vom Standpunkte der statistischen Mechanik abgeleitet, die die Kompressibilität der Lösungen und Flüssigkeitsgemische mit der Konzentration verbinden sollen. Diese Formeln werden ferner an den Versuchen[1]) bei großem Druck von Schumann, Drecker u. a. geprüft und bestätigt werden. Ich hoffe demnächst systematische experimentelle Untersuchungen anstellen zu können, die geeignet sind, meine neuen Gleichungen zu prüfen.

II.

Die Dichteschwankung der Lösung, die ϱ_1 g und ϱ_2 g des Lösungsmittels und des Salzes enthält und deren Volumen v Kubikzentimeter ist, ist gegeben durch die Gleichung[2]):

$$\frac{\overline{\delta(\varrho_1+\varrho_2)^2}}{(\varrho_1+\varrho_2)^2}=\frac{\beta_x\Theta}{v}, \tag{1}$$

wo β_x die isotherme Kompressibilität der Lösung und Θ das Produkt der Boltzmannschen Konstante und der absoluten Temperatur sind. Nehmen wir ϱ_1, ϱ_2 als zwei unabhängige Variabeln wie in Gl. (22) meiner früheren Arbeit[3]), so geht die obige Gleichung über in:

$$\frac{\beta_x\Theta}{v}=\frac{\overline{\Delta\varrho_1^2}}{\varrho_1^2(1+x)^2}+\frac{\overline{\Delta\varrho_2^2}}{\varrho_2^2\left(1+\frac{1}{x}\right)^2}, \tag{2}$$

wo x die Konzentration der Lösung ist $\left(=\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)$ oder:

$$\frac{\beta_x\Theta}{v}=\frac{\beta_0\Theta}{v(1+x^2)}+\frac{\beta\Theta}{v\left(1+\frac{1}{x}\right)^2}, \tag{3}$$

wo β_0 und β die Kompressibiltät des Lösungsmittels und des Salzes in der Lösung sind. In verdünnten Lösungen ist β unendlich groß und so unbestimmbar. Vernachlässigen wir daher den zweiten Term auf der rechten Seite der Gl. (3). Nun ändert sich das Volumen der verdünnten Lösung nicht, β_0 ist also die Kompressibilität des reinen Lösungsmittels. Dann haben wir:

$$\frac{\beta_x\Theta}{v}=\frac{\beta_0\Theta}{v(1+x^2)} \tag{4}$$

oder:

$$\beta_x(1+x)^2=\beta_0, \tag{5}$$

wo β_x und β_0 die Kompressibilität der Lösung und des Lösungsmittels sind und x die Konzentration. Im folgenden Abschnitt wird Gl. (5) bestätigt werden.

1) Cohen-Schut, l. c.
2) K. C. Kar, diese Zeitschr. **24**, 429, 1923.
3) K. C. Kar, diese Zeitschr. **25**, 397, 1924.

III.

Die oben gegebene Gl. (5) zeigt, daß die Kompressibilität einer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen von der Natur des Salzes unabhängig ist. Daher werden die theoretischen Werte in Tabelle I nicht angegeben, man kann sie leicht erhalten nach der theoretischen Kurve in Fig. 1 für wässerige Lösungen. In Tabelle II werden die beobachteten und berechneten Werte der Kompressibilität für mehrere anorganische Salzlösungen gegeben. Die entwickelte Theorie ist unzweifelhaft in guter Übereinstimmung mit der Versuchsreihe, wenn wir berücksichtigen, daß die Kompressibilitäten bei sehr verschiedenem Drucke gewonnen werden.

Tabelle I.

Wässerige Lösungen.

Beob.	Lösungen	Konzentration	Temp.	Druck (Atm.)	$\beta \times 10^6$ beob.
Tyrrer	KCl	0	20° C	1—2	45,9
Drecker	„	2,45	20	2—20	42,6
„	„	4,40	20	2—20	41,2
„	„	8,28	20	2—20	38,9
„	„	13,02	20	2—20	35,4
„	„	16,75	20	2—20	34,1
„	„	19,97	20	2—20	31,7
„	„	24,31	20	2—20	30,1
Gilbault	$NaCl$	2	20	0—300	42,58
„	„	5	20	0—300	40,03
„	„	8	20	0—300	37,67
„	„	11	20	0—300	35,52
„	„	14	20	0—300	33,48
„	„	17	20	0—300	31,65
„	„	20	20	0—300	29,91
„	„	23	20	0—300	28,28
„	„	26	20	0—300	26,69
Tyrrer	„	0	0	1—2	50,28
Schumann	„	1,32	0	0—10	49,7
„	„	13,53	0	0—10	35,7
„	„	22,22	0	0—10	27,9
„	„	26,21	0	0—10	24,9
Drecker	$CaCl_2$	5,8	20	2—20	39,7
„	„	9,9	20	2—20	37,1
„	„	17,8	20	2—20	31,3
„	„	24,1	20	2—20	27,6
„	„	30,2	20	2—20	25,6
„	„	35,4	20	2—20	23,6
„	„	40,9	20	2—20	21,7
Röntgen u. Schneider	$(NH_4)_2SO_4$	8,74	17,81	0—8	39,29
	„	16,22	17,81	0—8	34,13
Gilbault	$NaNO_3$	5	20	0—300	41,83
„	„	10	20	0—300	39,18
„	„	20	20	0—300	35,10
Grassi	„	27,5	18,1	0—8	29,5
Röntgen u. Schneider	KOH	3,71	17,74	0—8	39,07
	„	7,72	17,81	0—8	34,40

IV.

Flüssigkeitsgemische lassen sich in zwei Gruppen einteilen, je nachdem sie mischbar oder nicht mischbar sind. In diesem Abschnitt ermitteln wir die Formel für die Kompressibilität der mischbaren Flüssigkeitsgemische, welche sich wie Lösungen verhalten. Im einen Falle sind die gelösten Stoffe Flüssigkeit und im anderen feste Körper. Es gilt die oben erwähnte Gl. (3) also in diesem Falle der mischbaren Flüssigkeitsgemische, deren Kompressibilität anfangs

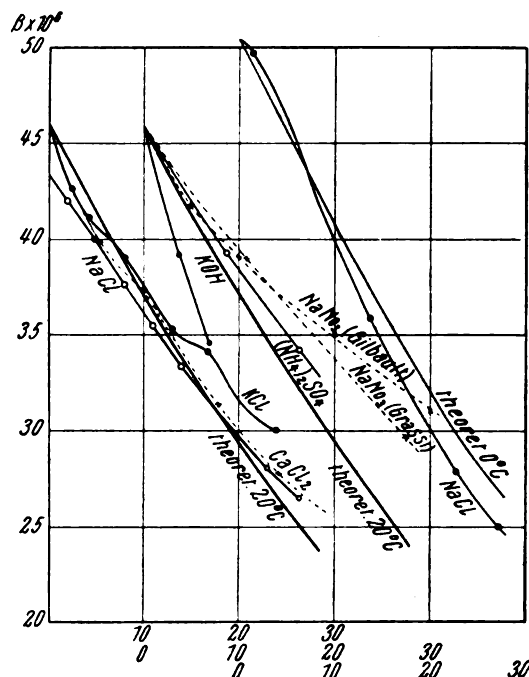


Fig. 1.

Tabelle II.

Wässerige Lösungen.

Lösungen	Konzentration %	Temp.	Druck (Atm.)	$\beta \times 10^6$ beob.	$\beta \times 10^6$ berechn.
$LiNO_3$	4,35	17,81° C	0—8	43,08	42,4
„	9,29	17,82	0—8	40,26	38,0
$LiBr$	5,84	17,71	0—8	42,99	40,7
„	11,78	17,64	0—8	40,04	35,0
$LiCl$	2,93	17,90	0—8	42,73	43,2
„	6,07	17,88	0—8	39,40	40,5
KNO_3	6,45	18,0	0—8	41,10	40,1
„	12,84	17,76	0—8	38,15	34,6
KBr	7,68	18,05	0—8	41,02	39,3
„	13,93	18,13	0—8	38,45	34,0
„	14,90	18,03	0—8	38,16	33,0
$NaBr$	6,87	17,82	0—8	42,46	40,7
„	13,44	17,69	0—8	39,33	34,5
Na_2CO_3	6,94	17,99	0—8	36,97	39,9
„	13,78	17,59	0—8	29,59	34,0
KJ	10,27	17,66	0—8	42,99	37,1
„	19,70	17,85	0—8	40,26	29,5
$BaCl_2$	2,11	0	0—8	50,1	48,5
„	2,11	18,91	0—8	44,7	44,1
„	4,52	0	0—8	46,7	46,0
„	4,52	19,6	0—8	43,4	42,1
K_2SO_4	9,30	17,61	0—1	38,63	37,5
K_2SO_3	8,69	18,03	0—1	37,17	38,4
„	16,94	17,81	0—1	30,16	31,5
NH_4Br	6,41	17,94	0—8	43,88	40,0
„	12,81	17,91	0—8	41,98	35,1

abnimmt und dann von einer gewissen Konzentration an wieder wächst bis zu der Kompressibilität der reinen gelösten Flüssigkeit (zweite Flüssigkeit). Die Abnahme der Kompressibilität des Gemisches von der des reinen Lösungsmittels (erste Flüssigkeit) erhalten wir durch Vernachlässigung des zweiten Termes auf der rechten Seite der Gl. (3), d. h. nach Gl. (4); während wir den darauffolgenden Anstieg erhalten, wenn wir den ersten Term vernachlässigen. Die neue Gleichung für diesen Fall wird also (vgl. Gl. (5)):

$$\beta_x (x + 1)^2 = \beta x^2, \qquad (6)$$

wo β die Kompressibilität der zweiten Flüssigkeit ist. Wir bemerken dazu, daß jetzt die zweite Flüssigkeit das Lösungsmittel und die erste Flüssigkeit der gelöste Stoff ist.

Fig. 2 zeigt die theoretische und die beobachtete Kurve der Kompressibilität der Alkohol-Wassergemische bei verschiedener Konzentration. Eine genügende Anzahl von Kompressibilitätswerten für Salpetersäure (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) in Wasser sind nicht verfügbar. Die berechneten und beobachteten Werte sind deshalb nicht graphisch, sondern tabellarisch (Tabelle III) gegeben.

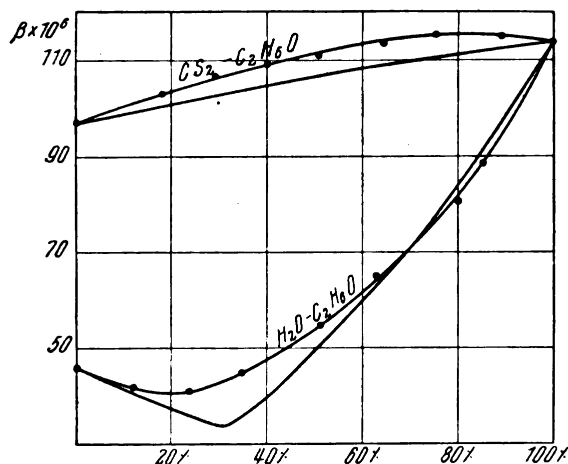


Fig. 2.

Tabelle III.

Wässerige Lösungen.

Elektrolyt	Konzentration %	Temp.	Druck (Atm.)	$\beta \times 10^6$ (beob.)	$\beta \times 10^6$ (berechn.)
HNO_3	4,21	17,94	0—8	45,11	42,5
„	8,84	17,94	0—8	44,13	39,0
H_2SO_4	6,57	17,72	0—8	44,58	39,8
„	12,7	17,98	0—8	42,46	35,5

Tabelle III zeigt, daß die beobachteten Werte der Kompressibilität höher sind als die entsprechenden berechneten. Aber im Falle des Alkohol-Wassergemisches ist die Theorie in guter Übereinstimmung mit dem Versuch bei allen Konzentrationen, abgesehen von denen in der Nähe von 36 Proz.

V.

Die für mischbare Flüssigkeiten gültigen Gl. (5) und (6) werden ihre Gültigkeit verlieren, wenn die Flüssigkeiten nicht mischbar sind. Die Kompressibilität des nichtmischbaren Flüssigkeitsgemisches wollen wir jetzt nach einer neuen Methode bestimmen.

Haben wir nach Definition:

$$\beta_x = -\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}, \qquad (7)$$

wo β_x die Kompressibilität des Gemisches bei Konzentration x ist und v das betrachtete Volumen des binären Gemisches. Aber es ist:

$$v = v_1 + v_2, \qquad (8)$$

wo v_1 und v_2 die Einzelvolumina sind, daher:

$$\beta_x = -\frac{1}{v_1 + v_2} \cdot \frac{\Delta v_1 + \Delta v_2}{\Delta p} \qquad (9)$$

oder nach algebraischen Transformationen:

$$\beta_x = \frac{1}{1+x}\beta_1 + \frac{x}{1+x}\beta_2, \qquad (10)$$

wo β_1 und β_2 die Kompressibilitäten der Flüssigkeiten sind und $x = \frac{v_2}{v_1}$ = die Konzentration des Gemisches. Wir möchten dazu bemerken, daß die Gl. (10) ganz ähnlich gebildet ist, wie die entsprechenden Gleichungen für spezifische Wärme und Brechungskoeffizient des binären Gemisches[1]). Fig. 2 gibt die theoretische und experimentelle Kurve für Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische. Andere nichtmischbare Flüssigkeitsgemische sollen in dieser Arbeit nicht mehr betrachtet werden.

Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß die Form der Kompressibilitätskurve der Lösungen und Flüssigkeitsgemische einen ähnlichen Verlauf hat wie die entsprechenden Dampfdruckkurven[2]).

1) Nernst, Theoretische Chemie, S. 112, 1921.
2) l. c. S. 116.

Kalkutta, 1. April 1925.

(Eingegangen 27. April 1925.)

Die optischen Interferenzversuche und die Comptonsche Verschiebung.

Von S. J. Wawilow.

Das Prinzip der Unveränderlichkeit der Farbe des einfachen Lichtes bei Spiegelung oder Brechung wurde von Newton[1]) aufgestellt. Die folgenden zwei Jahrhunderte der Entwickelung der Optik haben nur eine wesentliche Korrektion, den Doppler-Effekt zu diesem Grundgesetze der Newtonschen Optik hergebracht. Wesentlich empfindlicher wird das Newtonsche Postulat durch die Comptonsche Rotverschiebung verletzt.

Nach der Theorie von Compton-Debye[2]) erleidet der Lichtstrahl bei Zerstreuung durch freie oder lose gebundene Elektronen eine Wellenlängenänderung vom Betrage:

$$\triangle \lambda = 0{,}0484 \sin^2 \frac{\Theta}{2}\ \mathring{A}, \tag{1}$$

wo Θ, der Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflektierenden Strahl ist. Wie bekannt, hat die Theorie in manchen Fällen gute Bestätigung gefunden. Eine vollständigere Theorie, die auch den Fall von gebundenen Elektronen umfaßt, wurde von Compton[3]) entwickelt. In dieser Theorie kann $\triangle \lambda$ je nach dem Grade der Koppelung der Elektronen alle möglichen Werte von

$$\frac{\lambda^2}{\lambda - \lambda_s} \text{ bis } \infty \tag{2}$$

annehmen. (λ_s — die Ionisationswellenlänge).

Von Roß[4]) wurde mit einer Genauigkeit von $1{,}5 \cdot 10^{-2}\,\mathring{A}$ spektroskopisch nachgewiesen daß bei Spiegelung des sichtbaren Lichtes an Metallen keine Wellenlängeänderung vorliegt.

Weiter wird gezeigt, daß eine spektroskopische Beobachtung in diesem Fall überhaupt überflüssig ist, da man schon nach Ergebnissen von älteren Interferenzversuchen etwa mit einer Genauigkeit von $10^{-4}\,\mathring{A}$ schließen kann, daß bei Reflexion des sichtbaren Lichtes keine merkliche Verschiebung der Wellenlänge stattfindet.

Der Übersichtlichkeit halber werden wir als Beispiel den Lloydschen[5]) Interferenzversuch besprechen. Der eine von zwei kohärenten Strahlen geht direkt zum Auge, der andere wird von einem Spiegel reflektiert. Diese zwei Strahlen interferieren miteinander. Es sei l_2 der Abstand des Spiegelungspunktes von dem Interferenzpunkte, l_1 der Abstand jenes Punktes, in dem der direkte Strahl im Moment der Spiegelung des zweiten Strahles sich befand. Der zweite Strahl erleide bei Spiegelung eine Comptonsche Änderung der Frequenz $-\triangle \nu$. Die konstante Phasenänderung des reflektierten Strahles ist für uns jetzt nicht von Belang. Der elektrische Vektor im Interferenzpunkte wird:

$$\left.\begin{aligned} S = s_2 + s_2 &= a \sin 2\pi\nu\left(t + \frac{l_1}{c}\right) + \\ &+ a \sin 2\pi(\nu - \triangle\nu)\left(t + \frac{l_2}{c}\right) = \\ &= 2a \sin\pi\left[2\nu t - \triangle\nu t + \frac{l_1}{c}\nu + \right. \\ &\left. + \frac{l_2}{c}(\nu - \triangle\nu)\right] \cos\pi\left[\triangle\nu t + \right. \\ &\left. + \frac{l_1}{c}\nu - \frac{l_2}{c}(\nu - \triangle\nu)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Es werden Lichtschwebungen entstehen. Wenn die Kohärenzzeit τ genügend groß ist und $\triangle\nu$ kleiner z. B. als 20 ist, dann werden sich die Lichtschwebungen als ein laufendes Interferenzbild äußern, ähnlich dem von Righi[1]) hergestellten. Die Kohärenzzeit τ ist in keinem Falle genau bekannt. Wahrscheinlich ist sie nicht kleiner als 10^{-8} sec[2]). Wenn $\triangle\nu$ genügend groß ist, wird das Auge ein mittleres Bild wahrnehmen. Die mittlere Energie im betreffenden Punkte des Interferenzbildes pro Sekunde wird:

$$E = n \int_0^\tau (s_1 + s_2)^2\, dt,$$

wo n die Zahl der kohärenten Impulse pro Sekunde ist. Da

$$\tau >> \frac{1}{\nu},$$

so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} E = A\Big[1 + \cos 2\pi &\Big\{\frac{\triangle\nu\tau}{2} + \\ + \frac{\nu}{c}(l_1 - l_2) + \frac{\triangle\nu}{c} l_2 &\Big\} \frac{\sin\pi\triangle\nu\tau}{\pi\triangle\nu\tau}\Big] \end{aligned}\right\} \tag{4},$$

wo A eine Konstante ist. Im Falle von $\triangle\nu = 0$ wird:

$$E_0 = A\left[1 + \cos 2\pi\frac{\nu}{c}(l_1 - l_2)\right] =$$
$$= 2A\cos^2\pi\frac{\nu}{c}(l_1 - l_2);$$

1) Sir Isaac Newton Optics. I. Buch 2. Teil, Prop. II, Theor. II, S. 106. London 1721.

2) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923; P. Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 161, 1923.

3) A. H. Compton, Phys. Rev. **24**, 168, 1924.

4) P. A. Roß, Phys. Rev. **22**, 201, 1923.

5) Vgl. z. B. die zahlreichen Beobachtungen nach der Lloydschen Methode von G. Quincke, Pogg. Ann. **142**, 222, 1871.

1) A. Righi, Journal de Physique **2**, 437, 1883; s. diese Zeitschrift **11**, 1020, 1910.

2) Vgl. E. Gehrcke, Die Anwendung der Interferenzen S. 110, 1906.

man erhält also eine normale Energieverteilung im Bilde. Wenn aber $\pi \triangle \nu \tau$ wesentlich von o verschieden wird, werden die Interferenzstreifen verwaschen. Im Falle von $\pi \triangle \nu \tau >> 1$ wird das zweite Glied von (4) so klein, daß das ganze Bild praktisch gleichmäßig beleuchtet wird.

Es sei $\lambda = 6000$ Å, $\tau = 10^{-8}$ sec. Die Comptonsche Verschiebung (1), die von Roß gesucht wurde, entspricht bei $\Theta = 180^0$ $4,84 \cdot 10^{-2}$ Å, $\triangle \nu = 4 . 10^9$ und folglich:

$$\frac{\sin \pi \triangle \nu \tau}{\pi \triangle \nu \tau} < \frac{1}{120}.$$

Wenn eine solche Verschiebung existierte, würde kein deutliches Interferenzbild entstehen. Die positiven Ergebnisse von allen Interferenzversuchen sprechen also mit großer Genauigkeit gegen die Existenz einer Wellenlängenänderung bei Spiegelung oder Brechung vom Betrage (1). Die neuerliche Theorie von Compton gibt eine befriedigende qualitative Erklärung dieser Tatsache, sie enthält aber keine genügende Zahl von Gleichungen, um sicher zu entscheiden, welche Verschiebung man z. B. bei Reflexion an Metallen erwarten kann. Die Grenze, bei der die obengenannte Verwaschenheit des Interferenzbildes praktisch kaum meßbar werden kann, entspricht etwa $\pi \triangle \nu \tau \sim 0,1$. Das entspricht der Frequenzdifferenz von etwa $3 \cdot 10^6$.

Wenn das zerstreuende Teilchen kein Elektron, sondern ein Wasserstoffatom wäre, so könnte man nach der Compton-Debyeschen Theorie eine Verschiebung $\triangle \lambda = 3,2 . 10^{-5}$ Å erwarten; für $\lambda = 6000$ Å entspricht das der Frequenzdifferenz $\triangle \nu = 2,65 \cdot 10^6$, die schon an der Grenze der wahrscheinlichen praktischen Anwendbarkeit der Interferenzmethode liegt.

Jedenfalls kann die Verschiebung von etwa 10^{-4} Å interferometrisch noch bemerkt werden.

Mit anderen Worten dürfen wir auf Grund aller Interferenzversuche behaupten, daß das oben genannte Newtonsche Postulat wenigstens mit der Genauigkeit von etwa 10^{-4} Å gültig ist.

Es ist damit natürlich nicht ausgeschlossen, daß im äußersten Ultraviolett und mit Metallen von niedriger Ionisationsspannung die Comptonsche Verschiebung nach der Lichtschwebungsmethode entdeckt werden kann. Dann könnte das Interferenzbild auch zur Bestimmung der Kohärenzzeit τ dienen.

Moskau, Institut der Physik und der Biophysik, 3. Miusskaja.

(Eingegangen 6. Juni 1925.)

Eine Bemerkung zur Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe.

Von Ludwig Bergmann.

H. Greinacher[1]) berichtete kürzlich über einige Versuche zur Demonstration des Photoeffektes mit der Glimmlampe, auf die kurz zuvor A. Lambertz[2]) hingewiesen hatte. Dabei erwähnt Greinacher, daß bei der Benutzung einer Pintsch-Glimmlampe mit den Elektroden: halbkugelförmige Klappe und Draht die Zündung bei Bestrahlung mit einer Bogenlampe nur einsetzte, wenn der Draht zur Kathode gemacht und bestrahlt wurde. In dieser Form hatte ja auch Lambertz den Versuch angegeben. Wurde dagegen die halbkugelförmige Elektrode zur Kathode gemacht und bestrahlt, so trat angeblich keine Zündung ein. Hierfür liegt nun aber keine Erklärung vor. Bei der Wiederholung der Versuche fand ich auch in der Tat, daß der Versuch geht, wenn die halbkugelförmige Elektrode zur Kathode gemacht und dann an irgendeiner Stelle bestrahlt wurde. Macht man dagegen den kleinen Draht zur Kathode, so läßt sich bei Benutzung eines hinreichend feinen Lichtstrahles auch zeigen, daß die Zündung nur einsetzt, wenn der Draht direkt oder indirekt bestrahlt wird, dagegen bleibt die Zündung aus, wenn man die Kappe an der dem Draht gegenüberliegenden Stelle bestrahlt, so daß der Draht selbst vollkommen im Schatten liegt. Bei Greinacher war das bei diesem Versuch zur Bestrahlung benutzte Lichtbündel wohl zu breit, so daß noch zu viel diffuses Licht an die gegenüberliegende Seite der Elektrodenkappe gelangen konnte und dort durch Bestrahlung des Drahtes die Zündung hervorrief. Die von Lambertz angegebene Erscheinung, daß die Zündung der Lampe nicht einsetzt, wenn an die Lampe zuerst die Spannung angelegt und dann die Bestrahlung vorgenommen wurde, fand ich in Übereinstimmung mit Greinacher nicht bestätigt. Sehr schön läßt sich übrigens die ganze Erscheinung an einer Osramschriftglimmlampe zeigen, bei der die Elektroden aus zwei etwa 4×10 cm großen, ebenen Platten bestehen und dadurch für die Bestrahlung eine recht große Oberfläche bieten.

1) H. Greinacher, diese Zeitschr. **26**, 376, 1925.
2) A. Lambertz, diese Zeitschr. **26**, 254, 1925.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1925.

(Eingegangen 17. Juni 1925.)

Eine annähernde Berechnung der Atomschwingungszahlen der Elemente der nullten Gruppe des periodischen Systems der Elemente.

Von J. Narbutt.

In einer Abhandlung „Zur Theorie des Schmelzvorganges" hat S. Ratnowsky für die Schmelzwärme einatomiger Stoffe die folgende Formel[1]) hergeleitet:

$$\varrho = \frac{3R}{2}\left(\frac{a-1}{a}\right)\Theta + 3RT_s \ln a. \qquad (1)$$

Hier ist ϱ die Schmelzwärme eines Grammatoms, a ist der Quotient aus der Atomschwingungszahl des festen und der des flüssigen Stoffes, Θ ist gleich $\beta\nu$, wo ν die Atomschwingungszahl des festen Stoffes und β eine Konstante $(= 4{,}77 \times 10^{-11})$ ist, T_s ist die absolute Schmelztemperatur beim Atmosphärendruck und R die Gaskonstante.

Für eine Reihe von Metallen ist a von Ratnowsky berechnet und als annähernd konstant angesehen worden. Doch ist aus der von ihm gegebenen Tabelle (l. c.) deutlich zu erkennen, daß a für die von ihm angeführten Metalle recht verschiedene Werte annehmen kann und nur für solche Metalle, welche zu derselben Nebengruppe des periodischen Systems gehören, annähernd gleich groß ist, obwohl auch in diesem Falle a sich ändert und kleiner wird, wenn das Atomgewicht der Metalle wächst.

Zur Formel (1) gelangte Ratnowsky dadurch, daß er bei seinen Rechnungen sich mit einem Gliede in den Reihenentwickelungen begnügte, was zulässig ist, wenn $T_s \gg \Theta$ ist. Falls letztere Bedingung aber nicht erfüllt ist, müssen mehr Glieder berücksichtigt werden, und in der weiteren Darlegung werde ich die folgende, von mir erweiterte Formel benutzen:

$$\frac{\varrho}{T_s} = 3R\left\{\frac{1}{2}x\left(1-\frac{1}{a}\right) - \frac{1}{15}x^2\left(1-\frac{1}{a^2}\right) + \frac{1}{1260}x^4\left(1-\frac{1}{a^4}\right) + \ln a + \ln\frac{720 - 360x + 120x^2 - 30x^3 + 6x^4 - x^5}{720 - 360\frac{x}{a} + 120\left(\frac{x}{a}\right)^2 - 30\left(\frac{x}{a}\right)^3 + 6\left(\frac{x}{a}\right)^4 - \left(\frac{x}{a}\right)^5}\right\}, \qquad (2)$$

wo $x = \frac{\Theta}{T_s}$ ist.

Nach dieser Formel habe ich für Na, K, Rb und Cs die in der untenstehenden Tabelle befindlichen a-Werte berechnet, wobei ich für ϱ und T_s die genauen Angaben E. Rengades[2]) benutzt und für Θ die Daten aus einer Arbeit von F. Simon[3]) entnommen habe.

	ϱ	T_s	Θ	x	$\frac{\varrho}{T_s}$	a
Na	626 cal	371°	159	0,429	1,69	1,330
K	572 „	377°	94	0,279	1,70	1,332
Rb	525 „	312°	57	0,183	1,68	1,328
Cs	500 „	302°	42	0,139	1,66	1,321

Man sieht, daß a eine fast konstante Größe ist, wenn es sich um chemisch sehr ähnliche Metalle derselben Nebengruppe des periodischen Systems handelt, und daß auch $\frac{\varrho}{T_s}$ sehr wenig veränderlich ist, worauf ich schon früher hingewiesen habe[1]). Wenn $\frac{\varrho}{T_s}$ und a vollständig konstant wären, dann müßte x gemäß der Formel (2) für alle vier Metalle gleich sein, was aber durchaus nicht zutrifft, wie die Tabelle zeigt. Es ändern sich also $\frac{\varrho}{T_s}$ oder a oder alle beide fortlaufend um ein Geringes, und der letzte Fall ist der wahrscheinlichste.

Man kann ferner mit ziemlicher Sicherheit voraussetzen, daß diese Verhältnisse bei den Edelgasen, welche chemisch einander äußerst ähnliche Elemente sind, sich wiederholen, und dann wäre es möglich, x und daraus ν für die Edelgase annähernd zu berechnen, wenn ϱ, T_s und Θ für ein Edelgas bekannt sind.

Nun hat A. Eucken[2]) für das Argon aus seinen Messungen der spezifischen Wärme für Θ den Wert 85 gefunden, und der Schmelzpunkt liegt bei 83,8° abs.; also ist x gleich 1,01. Da ϱ für das Argon auch von Eucken (l. c., S. 15) gemessen worden ist ($\varrho = 267{,}9$ cal), ist a, berechnet nach (2), gleich 1,739.

Weil hier, wie bei den Alkalimetallen und in anderen Fällen (vgl. die Tabelle bei Ratnowsky, l. c.), die Größen a und $\frac{\varrho}{T_s}$ sich fort-

1) Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 1038, 1914. In der Abhandlung von Ratnowsky ist die obige Formel (1) mit einem Druckfehler behaftet, denn es muß dort im ersten Summanden $\frac{3R}{2}$ und nicht $3R$ stehen. Der Druckfehler scheint bisher nicht beachtet worden zu sein und hat bei anderen Autoren, welche die Formel unkontrolliert verwendet haben, Anlaß zu falschen Schlüssen gegeben.

2) Chem. Zentralbl. **2**, 573, 1913.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 572, 1924.

1) Physik. Zeitschr. **22**, 52, 1921.

2) Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 10, 1916.

laufend ändern werden, so entsteht die Frage nach dem möglichen Umfange dieser Änderungen.

Nach der Tabelle für die Alkalimetalle beträgt die größte Differenz von a ca. $^3/_4$ Proz. und die von $\frac{\varrho}{T_s}$ ca. $2^1/_2$ Proz., und auch aus der Tabelle in der Abhandlung von Ratnowsky folgt für andere regulär kristallisierende Metalle, daß sie für a nicht größer als ca. 3 Proz. ist, wenn man nur Metalle derselben Nebengruppe des periodischen Systems miteinander vergleicht. Falls man alle Edelgase berücksichtigt, ist im Auge zu behalten, daß die Endglieder dieser Gruppe viel weiter auseinanderstehen als diejenigen der angeführten Alkalimetallgruppe, und deshalb mögen die größten Differenzen hier höher veranschlagt werden, als sie bei den obigen Alkalimetallen tatsächlich sind.

Die Annahme, daß die äußersten Differenzen für $a \pm 0{,}045$ $(a = 1{,}739)$ und für $\frac{\varrho}{T_s} \pm 0{,}16$ $\left(\frac{\varrho}{T_s} = 3{,}197\right)$ nicht übersteigen, dürfte hier genügen, und dann läßt sich unter Zuhilfenahme graphischer Darstellung berechnen[1]), daß die x-Werte innerhalb der Grenzen 0 und 2,2 liegen. Die entsprechenden Θ-Werte steigen dann von sehr geringen Werten, welche sich 0 nähern, bis zu $2{,}2\, T_s$ an, und der höchste ν-Wert kann $4{,}6 \times 10^{10}\, T_s$ erreichen.

Wir wollen nun die erhaltenen Zahlen dazu benutzen, um eine Aussage inbetreff der Größe der Atomwärmen zu machen.

Bekanntlich kann man die Atomwärmen fester Stoffe berechnen, wenn die Θ- bzw. ν-Werte genügend genau ermittelt sind. Obwohl die Genauigkeit hier längst nicht genügend ist, damit der Verlauf der Kurven festgelegt werden kann, ist eine Orientierung über die ungefähre Größe der Atomwärme der festen kondensierten Edelgase nahe beim Schmelzpunkte doch möglich, und Interesse verdient die Schätzung der Atomwärme vom Helium, welches im festen Zustande noch nicht erhalten worden ist.

Entsprechend den gefundenen Θ-Werten, sollte das feste Helium beim Schmelpunkte, also nur ganz wenig über dem absoluten Nullpunkte, eine zwischen 4,7 und 6 cal liegende Atomwärme bei konstantem Volumen und eine sehr hohe spezifische Wärme von über eins besitzen, wobei die Größe der Atomwärme vermutlich sich mehr 4,7 cal nähern sollte. (Die Atomwärme des anderen äußersten Endgliedes der Edelgasgruppe — der Em — wird sich wohl mehr 6 cal nähern). Innerhalb eines äußerst geringen Temperaturintervalles müßte dann ein rapides Sinken der Atomwärme des Heliums stattfinden.

1) Dabei gelangten auch Formeln mit noch mehr Gliedern zur Verwendung, als die Formel (2) enthält.

Weil a der Quotient aus den Atomschwingungszahlen des festen und des flüssigen Elementes ist, welcher für das Argon gleich 1,739 ist, so liegt die höchste Grenze für die Atomschwingungszahlen der Elemente der nullten Gruppe im flüssigen Zustande beim Erstarrungspunkte bei $1{,}3\, T_s$; doch sind die Atomwärmen bei konstantem Volumen aller verflüssigten Edelgase in der Nähe des Erstarrungspunktes sicher nahezu gleich denen der festen kondensierten, wie das von Eucken (l. c., S. 20) für das Argon experimentell festgestellt worden ist.

Zusammenfassung.

Das Verhältnis der Atomschwingungszahlen der einatomigen Elemente im festen und im flüssigen Zustande ist im allgemeinen keine Konstante und zeigt sogar innerhalb der Nebengruppen des periodischen Systems eine fortlaufende Änderung seiner Größe. Für die Elemente der Alkalimetallgruppe Na, K, Rb und Cs ist das Verhältnis ca. $^4/_3$ und für die Elemente der nullten Gruppe des periodischen Systems ist es ca. $^7/_4$.

Die Atomwärmen bei konstantem Volumen der festen kondensierten und der verflüssigten Edelgase dürften bei den Schmelztemperaturen zwischen 4,7 und 6 cal liegen.

Dorpat, im Mai 1925.

(Eingegangen 22. Juni 1925.)

Bemerkung über Gasentladungen bei sehr kleinen Stromstärken.

Von R. Seeliger u. J. Schmekel.

In den handelsüblichen Glimmlampen bildet sich, wenn ein genügend großer Widerstand vorgeschaltet ist, eine eigentümliche, von der bekannten Glimmentladung mit Kathodendunkelraum und negativem Glimmlicht ganz verschiedene Entladungsform aus, die nur aus einer schwachen diffusen Leuchterscheinung auf der Anode besteht. Da diese Erscheinung fast stets zu beobachten ist, wenn z. B. die Stromzuführung einmal gelegentlich durch den Körper des Beobachters geschieht, dürfte sie sicher schon bekannt sein. In der Literatur haben wir allerdings noch keine Angaben darüber gefunden; es hat diese Entladungsform aber kürzlich Herr Schmierer (nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Gehlhoff) in einem Vortrag

in Leipzig besprochen, wobei er eine von der hier gegebenen Theorie grundsätzlich abweichende entwickelt hat. Deshalb und weil sich an die Deutung dieser Entladungsform einige Betrachtungen von allgemeinerem Interesse anschließen lassen, sei im Folgenden kurz über eine vorläufige Untersuchung berichtet.

1. Die Charakteristik der fraglichen Entladungsform und ihr Übergang in die gewöhnliche Glimmentladung lassen sich leicht untersuchen. Wir benutzten dazu sowohl Glimmlampen der üblichen Form wie auch eine Entladungsröhre mit zwei parallelen glimmerhinterlegten Plattenelektroden von etwa 15×25 mm Fläche, die ebenfalls mit Neon-Heliumgemisch von 10 mm Druck gefüllt war. Der Strom wurde gemessen mit einem Galvanometer von 10^{-8} Amp./Sktl. Empfindlichkeit, die Spannung mit einem Lutzschen Saitenelektroskop, als Stromquelle diente eine Batterie kleiner Varta-akkumulatoren von zusammen 500 Volt Klemmspannung in Verbindung mit der üblichen Potentiometerschaltung und als (konstanter) Vorschaltwiderstand ein Silitstab von etwa 10^6 Ohm. Zu achten ist bei den Versuchen lediglich auf gute Isolation aller stromführenden Teile, die durch Paraffinklötze leicht zu erreichen ist; empfehlenswert ist ferner die Benutzung ungesockelter Lampen.

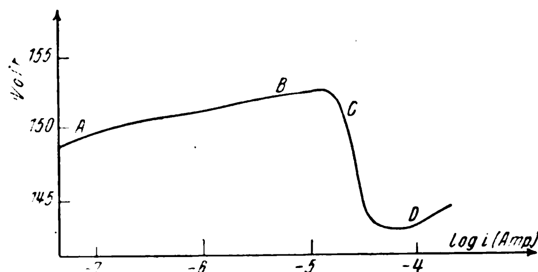


Fig. 1.

Die Charakteristiken haben die in Fig. 1 in einem Beispiel schematisch gezeichnete Form: von A bis B breitet sich die anodische Leuchterscheinung teils auf der Oberfläche der Anode, teils im Entladungsraum mehr und mehr aus, die Entladespannung steigt meist langsam mit dem Strom. Etwa bei C hat das Leuchten die Kathode erreicht, die Spannung sinkt ab, bis etwa bei D nun die reguläre Glimmentladung sich an der Kathode auszubilden beginnt. Die Stromdichte an der Kathode hat dann den sog. normalen Wert von einigen Zehntel Mill.-Amp./cm² und von da ab verläuft mit weiter zunehmendem Strom alles in bekannter Weise.

2. Zur Deutung der beschriebenen Entladungsform A bis B — der Teil B bis D bildet bereits den Übergang zwischen dieser und der regulären Glimmentladung — schließen wir uns an eine von Holm[1]) gegebene Darstellung der verschiedenen Arten der selbständigen Gasentladungen an. In der Entladungsform, die wir Glimmentladung nennen, ist das Feld im Entladungsraum und insbesondere vor der Kathode fast allein bestimmt durch Raumladungen, die Oberflächenladungen der Elektroden spielen nur eine nebensächliche Rolle. Deshalb ist zur Existenz der Glimmentladung eine bestimmte minimale Stromdichte an der Kathode, nämlich die normale Stromdichte, notwendig. Außerdem gibt es aber nun noch eine andere Form der selbständigen Entladung, die wir die Townsendsche nennen. Bei dieser spielen umgekehrt die Oberflächenladungen der Elektroden die Hauptrolle bezüglich der Feldbestimmung, die Raumladungen hingegen bei kleinen Strömen praktisch überhaupt keine und bei stärkeren Strömen auch nur eine feldverzerrende, keine genetisch notwendige. Wir haben also von diesem Standpunkt aus das folgende Schema:

Glimmentladung	Townsend-Entladung
Kathodenfall durch Raumladungen	Keine wesentliche Einwirkung eigener Raumladungen.
Definierte Stromdichte, insbesondere an der Kathode	Keine definierte Stromdichte (nur darf die Stromdichte nicht zu groß sein)

In dem Maße, wie bei der Townsend-Entladung die Stromdichte zunimmt, gewinnen die Raumladungen an Bedeutung, bis sie groß genug werden zur Erzeugung eines Kathodenfalles. Demgemäß gibt es Zwischenformen und einen Übergang von der Townsend-Entladung zur Glimmentladung.

3. Durch diese Überlegungen werden wir zu der Deutung geführt, daß die oben beschriebene Entladungsform A bis B nichts anderes ist als die Townsend-Entladung bei niederen Drucken. Auch der Übergang zur Glimmentladung kommt in der Charakteristik deutlich zum Ausdruck und insbesondere zeigt sich auch der bereits von Townsend[2]) theoretisch verfolgte Abfall der Entladespannung (Gebiet C bis D) bei der Ausbildung einer genügend großen Raumladung vor der Kathode, d. h. eines Kathodenfalles. Zu beantworten ist aber nun noch die Frage, warum man zwar die Townsendsche Form nicht nur bei tiefen Drucken, nämlich in der hier beschriebenen Erscheinung, sondern auch bei hohen Drucken, nämlich als die sog. Korona, kennt, warum

1) R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**, 497, 1924; **26**, 412, 1925.

2) J. S. Townsend, Marx' Hdb. d. Rad. Bd. 1, S. 381 ff.

man aber andererseits die Glimmentladungsform gewöhnlich nur bei tiefen Drucken, nicht aber auch bei hohen realisieren kann und ob bzw. wie dies möglich sein könnte. Die Antwort darauf ist zu geben, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die normale kathodische Stromdichte vom Gasdruck abhängt und mit diesem stark wächst. Bei hohen Gasdrucken würde die Glimmentladungsform zur Erzeugung der notwendigen Raumladungen so große Stromdichten erfordern, daß bereits vor ihrer Realisierung die Korona in einen vollkommenen Durchbruch als Funke oder Lichtbogen umgeschlagen ist. Es ist also lediglich dieser sozusagen zufällige — genauer gesagt energetisch-thermische — Grund, der verhindert, daß man im allgemeinen bei hohen Drucken die Glimmentladung realisieren kann. Nur unter speziellen (übrigens nun unschwer verständlichen) Versuchsbedingungen scheint es möglich zu sein, auch hier die Glimmentladungsform neben der Korona zu erhalten, so z. B. an feinen, negativen Spitzen[1]). Man kann dies in ein übersichtliches Schema bringen, und erhält dann etwa die in Figur 2 skizzierte Abgrenzung der

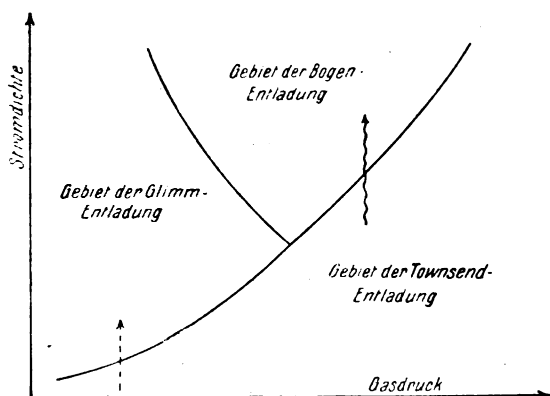


Fig. 2.

typischen Druck-Stromdichtegebiete. Die oben beschriebene Charakteristik würde in diesem Schema etwa längs des punktierten Pfeiles verlaufen und man erkennt nun deutlich, warum ein analoger Übergang von der Townsend-Entladung zur Glimmentladung bei höheren Drucken, also z. B. längs des Schlangenpfeiles, im allgemeinen nicht durchführbar ist.

Der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung danken wir für die Herstellung der benutzten Glimmlampen, der Notgemeinschaft für die Überlassung der Hochspannungsbatterie.

1) E. Warburg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **6**, 181, 1909; J. Stark, Verb. d. D. Phys. Ges. **6**, 104, 1904.

(Eingegangen 4. Juli 1925.)

Nachtrag (zu der Notiz über „Die Energiebilanz für die Absorption der Röntgenstrahlen“ [1])).

Von W. Bothe.

Wie ich nachträglich bemerke, hat bereits Kossel[2]) klar auf die Möglichkeit hingewiesen, daß durch „Klein-Rosseland-Prozesse“ (die im Resultat identisch sind mit „innerer Absorption“ von Fluoreszenzstrahlung) die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung wesentlich herabgesetzt werden könnte.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß kürzliche Versuche von Barkla und Dallas[3]) für *Ag* auf eine innere Absorption von nur 7 Proz. schließen lassen, einen Wert, der sich den bereits angegebenen für *Br* und *Cr* gut anschließt. Extrapolierend kann man hiernach erwarten, daß bei den schwersten Elementen die innere Absorption der *K*-Fluoreszenzstrahlung fast völlig verschwinden wird.

1) Diese Zeitschr. **26**, 410, 1925.
2) W. Kossel, Zeitschr. f. Phys. **19**, 333, 1923.
3) Barkla u. Dallas, Phil. Mag. **47**, 1, 1924.

Charlottenburg, 30. Juni 1925.

(Eingegangen 2. Juli 1925.)

Das Widerstandsgesetz der turbulenten Strömung in Rohren.

(Zur Arbeit von M. Jakob und S. Erk: Der Druckabfall in glatten Rohren und die Durchflußziffer von Normaldüsen[1]), und anderen.)

Von Ludwig Schiller.

In den folgenden Zeilen soll ein kurzer Bericht über den Inhalt der im Titel genannten Arbeit von Jakob und Erk gegeben werden, die mir durch die Schriftleitung zur Besprechung zugegangen ist. Außerdem möchte ich einige weitere Bemerkungen über das Widerstandsgesetz anschließen, das neuerdings sowohl auf technisch- als auch theoretisch-physikalischer Seite erhöhtem Interesse begegnet.

Die Arbeit von Jakob und Erk ist entstanden aus dem Bestreben, eine bequeme und zuverlässige Methode anzugeben für die Eichung von Düsen, die, eingeschaltet in eine Rohrleitung, zur Mengenmessung strömender Flüssigkeiten und Gase ausgedehnte Verwendung finden. Die Eichung besteht in der Ermittelung

1) Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Veröffentlicht als Forschungsarbeit auf d. Gebiet des Ingenieurwesens. Heft 267. 28 S. Berlin, VDI-Verlag. 1924. M. 4.—.

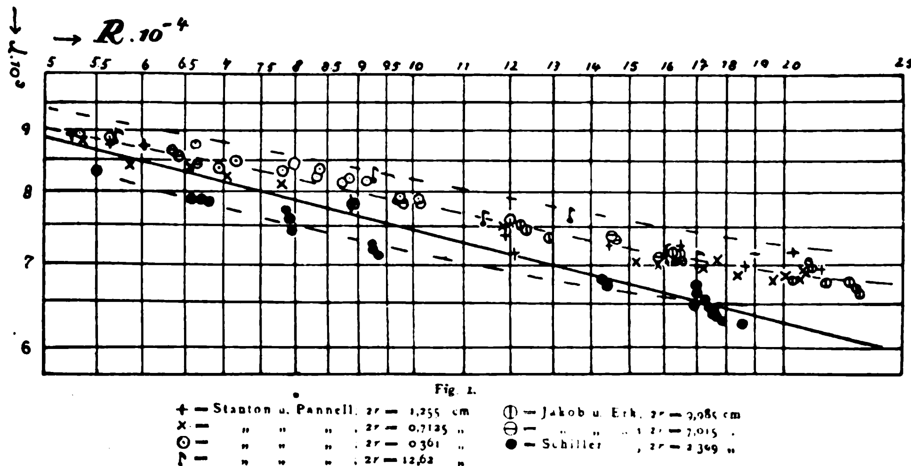


Fig. 1.

+ — Stanton u. Pannell, 2r = 1,255 cm
× — „ „ „, 2r = 0,7125 „
⊙ — „ „ „, 2r = 0,361 „
ſ — „ „ „, 2r = 12,62 „
⦶ — Jakob u. Erk, 2r = 9,985 cm
⊖ — „ „ „, 2r = 7,015 „
● — Schiller, 2r = 2,349 „

der sogenannten „Durchflußziffer“ α, definiert durch:

$$V = \alpha F \sqrt{2g \frac{\triangle p}{\gamma}}$$

(V = sekundliches Volumen, F = engster Querschnitt, $\triangle p$ = Druckdifferenz vor und hinter der Düse, γ = spez. Gew. der Flüssigkeit).

Da die Eichung mit Hilfe von großen Gasometern Ungenauigkeiten und Unbequemlichkeiten mit sich bringt, schlug Jakob (bereits 1922) vor, der zu eichenden Düse ein glattes Rohr vorzuschalten und aus dessen Druckabfall und Widerstandsgesetz die durchfließende Menge zu ermitteln und damit die Düse zu eichen[1]). Wesentlich hierbei ist natürlich die Zuverlässigkeit des Widerstandsgesetzes für das (technisch) glatte Rohr, das in einer dem Ähnlichkeitsgesetz entsprechenden Form lautet:

$$\triangle p = \lambda \gamma \frac{l}{r} \frac{\bar{u}^2}{2g}, \text{ wo } \lambda = f(R).$$

(l = Länge der Meßstrecke, $\bar{u}$ = mittlere Geschwindigkeit, r = Rohrhalbmesser bzw. hydraulischer Radius $2F/U$, wo F = Querschnitt, U = benetzter Umfang; $R = \frac{\bar{u} \cdot r}{\nu}$ = Reynoldssche Zahl, ν = kinematische Zähigkeit).

Der genauen Prüfung der Funktion λ galt bereits eine frühere Untersuchung von Jakob, die sich bis zum Wert $R = 35000$ erstreckte und in der er ziemliche Übereinstimmung mit dem von Blasius angegebenen Potenzgesetz $\lambda = c_1 \left(\frac{\nu}{2\bar{u} \cdot r}\right)^{c_2}$ fand (Blasius [bis $R = 50000$]: $c_1 = 0{,}1582$; $c_2 = 0{,}25$. Jakob [bis $R = 35000$]: $c_1 = 0{,}1635$; $c_2 = 0{,}254$). Nun erwies es sich aber als nötig, bei der Eichung der Normaldüsen bis zu $R = 235000$ zu gehen und demgemäß sich des Rohrwiderstandsgesetzes bis zu diesen hohen R-Werten zu vergewissern. In Anbetracht gewisser Abweichungen in dem nicht sehr großen hier vorliegenden Versuchsmaterial unternahmen nun Jakob und Erk neue ausgedehnte und augenscheinlich sehr sorgfältig durchgeführte Versuche in dem erwähnten Bereich (bis zu $R = 231000$) mit drei nahtlos gezogenen Messingrohren von 100, 70 und 47 mm l. W. und Wasser als Versuchsflüssigkeit. Von diesen Versuchsreihen lieferten zwei (100- und 70 mm-Rohr) sehr gute Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Stanton und Pannell und damit eine nicht unwesentliche Abweichung vom Blasiusschen Potenzgesetz, insofern sich die λ-Werte etwa von $R = 70000$ ab mehr und mehr vom Potenzgesetz nach höheren Werten entfernen (vgl. Fig. 1, in der sich das Blasiussche Gesetz als dick ausgezogene Gerade und die Stantonschen und Jakobschen Werte eingetragen finden). Stantons Werte gehorchen im Mittel der Gleichung $\lambda = 0{,}0036 + 0{,}3052 \cdot (R)^{-0{,}35}$, die Jakobs $\lambda = 0{,}00357 + 0{,}3052 \cdot (R)^{-0{,}35}$. Nicht aufgeführt haben Jakob und Erk die Messungen mit dem Rohr 47 mm l. W., das wohl einen ähnlichen Verlauf, jedoch im Mittel um 3,7 v. H. höhere λ-Werte ergeben habe. Ihr ungefährer Verlauf findet sich in Fig. 1 als die obere gestrichelte Linie eingezeichnet.

Die beiden ersten Rohre wurden nun in der angegebenen Weise unter Verwendung von Luft zur Eichung mehrerer Normaldüsen, einer Düse Bauart Hinz und verschiedener Stauränder verwendet. Dabei ergab sich als wichtiges

1) Ein der Materie ferner stehender Leser wird vielleicht fragen, warum man denn dann in der Verbrauchsleitung nicht einfach die Menge aus dem Druckabfall im Rohr selbst bestimmt. Das ist unmöglich, da diese Rohre von Natur aus oder durch Ablagerungen und sonstige Veränderungen während des Betriebs stets mehr oder weniger rauh sind und dann das Widerstandsgesetz nicht genügend festliegt.

Resultat für die Normaldüsen, unabhängig von Größe, Reynoldsscher Zahl und Art des Einbaues (Ausfluß- oder Durchflußdüse), $\alpha = 0{,}96$ gegenüber früheren[1]) Werten von 0,97 bis 0,995. Technisch bedeutsam erscheint vor allem die Tatsache, daß man hiernach in der Lage ist, mit beliebig großen Düsen Gasmengen praktisch genügend genau messen zu können.

Sowohl technisch als physikalisch interessiert nun die Frage, inwieweit man in dem angegebenen Gesetz, dem die Stantonschen und die Jakobschen Messungen (diese wenigstens bei 2 von 3 Rohren) gehorchen, das Widerstandsgesetz für das „technisch glatte" Rohr sehen kann. Mit anderen Worten: Wie weit kann man bei Freihaltung von Meßfehlern (in Mengen-, Druck-, Durchmesser- usw. Bestimmung) auf eine Übereinstimmung der λ-Werte rechnen bei Auswechslung der Rohre und Veränderung der Versuchsanordnung, insbesondere der Zuströmungsbedingungen? Was zunächst das Letztere betrifft, so ist der allgemeine Eindruck, den man aus den verschiedenen Untersuchungen gewinnt, der, daß den Zuströmungsbedingungen kein wesentlicher Einfluß zukommt, sofern nur der Meßstrecke eine genügende Anlaufstrecke (25 bis 50 Durchmesser) vorgeschaltet wird. Dagegen kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die mit verschiedenen Rohren (auch von einem Autor, also bei konstanten Versuchsbedingungen) gewonnenen Resultate sich vielfach wesentlich mehr voneinander unterscheiden, als man durch irgendwelche Meßfehler bedingt ansehen möchte. So sieht man z. B. in Fig. 1 bei den Stantonschen Messungen, daß die λ-Werte für $d = 0{,}361$ cm etwa 4 Proz. höher liegen als die für $d = 0{,}7125$ cm. So liegen auch, wie oben erwähnt, die Messungen von Jakob und Erk für ein Rohr 3,7 Proz. höher als die für seine beiden anderen Rohre, etwa 7 Proz. höher als die für das zweitgenannte Stantonsche Rohr. Demnach können auch meine eigenen, in der Fig. 1 wiedergegebenen Messungen, die etwa 8 Proz. unter den Werten obiger Gleichung liegen, noch zu Recht bestehen.

Es ist also die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß solche bis zu mehreren Prozent reichenden Abweichungen nicht auf Versuchsfehler oder dergleichen zurückzuführen sind, sondern — in Anbetracht des oben erwähnten wahrscheinlichen Ausscheidens eines Einflusses von Zuströmungsverschiedenheiten — von Verschiedenheiten in der Rohrwandung herrühren. Und zwar spricht mancherlei dafür, daß für den hier zunächst in Rede stehenden Effekt — eine annähernde Parallelverlagerung der $\lg\lambda$-Kurve in Richtung der λ-Achse, mit nur schwachen Neigungsänderungen, d. h. des Exponenten im Widerstandsgesetz, — eine ganz bestimmte Art der Abweichung von der ideal glatten Wandung in Frage kommt. Es ist nämlich mehrfach festgestellt, daß leichte Verschmutzung, Trübung der Oberfläche usw. gegenüber Hochglanz im Widerstand nicht sehr zu bemerken ist. Es besteht aber noch — auch bei glänzender Oberfläche — die Möglichkeit sanfterer Erhebungen und Vertiefungen, deren Wellen sich naturgemäß der Strömung aufprägen und Widerstand erhöhend wirken. Qualitativ spricht hierfür die aus einer Zusammenstellung von Hopf[1]) über umfassendes Versuchsmaterial festzustellende Tatsache, daß gerade Röhren mit sanfteren Erhebungen (Holzröhren, asphaltierte Eisenröhren, abgewalzte Waffelbleche), von Hopf mit „Wandwelligkeit" bezeichnet, die hier in Frage stehende Eigenschaft einer ungefähren Parallelverlagerung der $\lg\lambda - \lg R$-Kurve gegenüber der des glatten Rohres zeigen[2]) (vgl. Fig. 3, Typus II). Eine quantitative Abschätzung der Erhebungen, die in diesem Sinn zu den oben genannten, bei „glatten" Rohren auftretenden λ-Schwankungen führen würden, wird ermöglicht durch Messungen von Fromm[3]) an einem Waffelblech, das er sowohl in seinem ursprünglichen Zustand, als auch zu drei verschiedenen Graden abgewalzt als Wandung seiner Meßrinne verwendet hat. In Fig. 2 habe ich, aus den Frommschen Messungen abgeleitet, λ als $f(\varepsilon)$ aufgetragen (ε = halbe maximale Erhebung in mm) für $R = 18000$. Die vier verschiedenen Signaturen und zugehörigen Linien entsprechen vier verschiedenen hydraulischen Radien[4]) ($d = 13, 18, 23$ und 30 mm)[5]). Aus ihr ist zu entnehmen, daß

1) Nach den „Regeln für Leistungsversuche an Ventilatoren und Kompressoren, aufgestellt vom Verein Deutscher Ingenieure und dem Verein Deutscher Maschinenbauanstalten im Jahre 1912".

1) L. Hopf, Die Messung der hydraulischen Rauhigkeit. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 335 (Fig. 3), 1923.

2) An einem gewundenen Rohr mit verhältnismäßig grober „Welligkeit" (wie sie zur Aufhängung von Beleuchtungskörpern Verwendung finden) erhielt ich selbst ebenfalls einen $\lg\lambda$-Verlauf mit stark erhöhtem λ (etwa dreifach), jedoch auch annähernd parallel zur Blasiuskurve. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 12 (Fig. 9), 1923.

3) K. Fromm, Strömungswiderstand in rauhen Rohren. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 348—351 (Fig. 19—23), 1923.

4) Als solche benutzt Fromm die Rinnenhöhen d. λ ist hier definiert als $\frac{\Delta p}{\gamma \cdot l} \cdot \frac{d \cdot g}{\bar{u}^2}$, R als $\bar{u} \cdot d/2\nu$.

5) Für die halbe maximale Erhebung im ursprünglichen Zustand gibt Fromm an $\varepsilon = 0{,}427$ mm. Für die drei abgewalzten Zustände erhielt ich dann durch Ausmessung der auf S. 351 l. c. reproduzierten Mikrophoto-

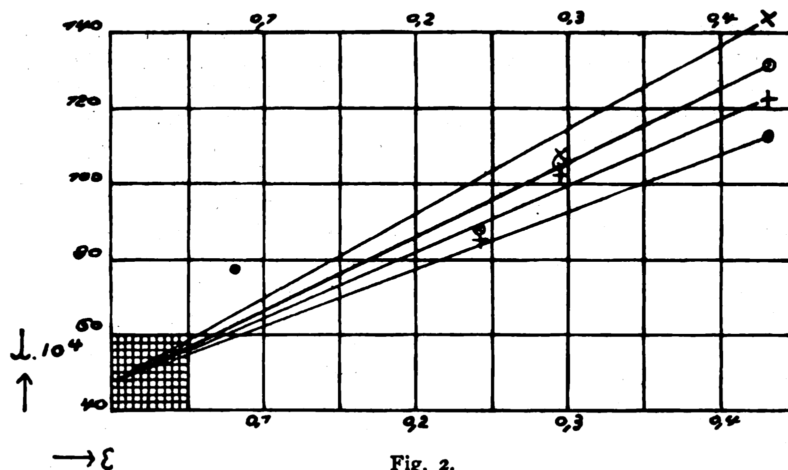


Fig. 2.

einer (ganzen) maximalen Erhebung $2\varepsilon = 0{,}05$ mm gegenüber dem „glatten" Rohr ein Anstieg in λ von 0,00475 auf ca. 0,0052, also um rund 10 Proz. entspricht. Berücksichtigt man, daß auch das „glatte" Rohr gewisse Wellen enthalten wird, so kommt man zu noch größerer Empfindlichkeit der λ-Werte gegenüber einer Variation der „Welligkeit". Von solchem Gesichtspunkt aus erscheinen auch die hohen λ-Werte, die Wildhagen[1]) für drei Glaskapillaren von 0,3 bis 0,5 mm l. W. erhielt (N.B! ebenfalls mit völlig parallelem Verlauf zum Blasiusschen Gesetz), in Anbetracht seiner sehr kleinen Weiten durchaus nicht so unwahrscheinlich, als man sonst geneigt wäre anzunehmen[2]). Über die Größe der bei gezogenen Messingrohren vorkommenden „Wellen" hat man einen Anhalt aus optischen Bestimmungen des Durchmessers an einem Rohr von 2 mm l. W., die kürzlich von Speyerer[3]) veröffentlicht wurden. Die Durchmesser eines Querschnitts schwanken hier unregelmäßig bis zu 0,07 mm. Man muß also bei dem technischen Material des „glatten Rohres", wie es von der Fabrikation geliefert wird, stets mit beträchtlichen Schwankungen des Widerstandsbeiwertes λ bis zu 5 Proz. und darüber zu rechnen haben.

Die bisherigen Betrachtungen haben lediglich Verschiebungen der lg λ-Kurve annähernd parallel zur λ-Achse in Betracht gezogen und die Konstanz der Kurvenform stillschweigend vorausgesetzt. Es erhebt sich also jetzt noch die Frage, inwieweit man mit dieser rechnen kann. Solange man nicht zu sehr großen R-Werten (über $R = 75000$) ging, mußte man in dem Blasiusschen Potenzgesetz $\lambda = C \cdot R^{-1/4}$ eine ebenso praktische wie ausreichende Darstellungsform der bestehenden Gesetzmäßigkeiten sehen. Auch noch bis zu höheren R-Werten (etwa $R = 180000$) glaubte ich nach meinen früheren Messungen — bei etwas zu summarischer Betrachtung aller meiner Resultate mit verschiedenen Rohren von den kleinsten bis zu den größten R-Werten — die Brauchbarkeit des Blasiusschen Gesetzes annehmen zu müssen[1]). Durch die neuen Ergebnisse von Jakob und Erk ist die Situation insofern geändert, als sie in Übereinstimmung mit Stanton von etwa $R = 75000$ ab eine deutliche Abweichung vom einfachen Potenzgesetz feststellten. Umso erfreulicher ist es, daß eine spezielle Betrachtung meiner Resultate mit dem weitesten Rohr, das ich tatsächlich als einziges bei den hohen R-Werten maß, deutlich denselben Kurvenverlauf liefert, wie ihn zuerst Stanton, dann auch Jakob und Erk gefunden haben: Fig. 1 läßt dies gut erkennen. Insofern besteht also zwischen Jakobs und meinen früheren Resultaten nicht der Gegensatz, wie man ihn aus Jakobs und Erks Darstellung, insbesondere seinen graphischen herauslesen muß, vielmehr eine recht gute Parallelität im Kurvenverlauf.

graphien $\varepsilon = 0{,}296$, 0,242 und 0,0806 mm. Da es sich hierbei nur um annähernd richtige Werte handeln kann, habe ich mich in Fig. 2 darauf beschränkt, den Wert für $\varepsilon = 0$ (glattes Rohr) mit den Werten für $\varepsilon = 0{,}427$ mm durch gerade Linien zu verbinden. Die Abweichungen für die λ der anderen ε von den Geraden liegen im Bereich der in ε usw. möglichen Meßfehler. Nicht ganz der Wirklichkeit entsprechend wird die Linienführung darin sein, daß die Abhängigkeit vom hydraulischen Radius bei kleinen ε kleiner zu sein scheint, als dort der Divergenz der Geraden entspricht. Doch kommt es hierauf für unseren Zweck nicht an.

1) M. Wildhagen, Über den Strömungswiderstand hochverdichteter Luft in Rohrleitungen. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3, 194 (Fig. 18), 1923.

2) Vgl. Jakob u. Erk, l. c. S. 5, Fußn. 5.

3) H. Speyerer, Die Bestimmung der Zähigkeit des Wasserdampfes. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwes., Heft 273, S. 9, 1925.

1) L. Schiller, Über den Strömungswiderstand von Rohren verschiedenen Querschnitts und Rauhigkeitsgrads. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3, 5, 1923.

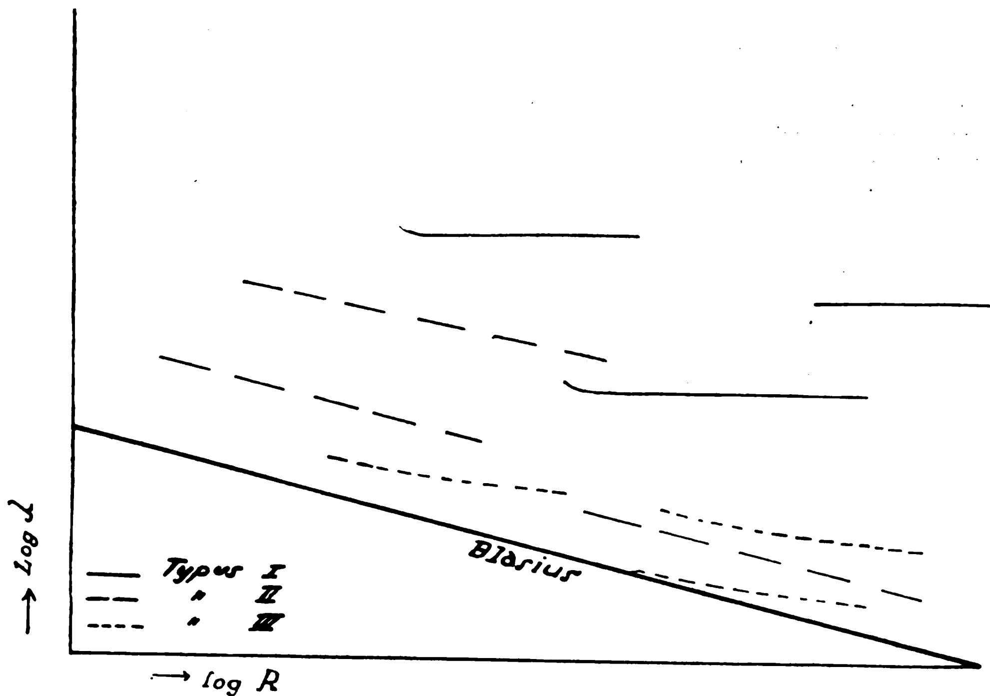


Fig. 3.

Es liegt zunächst nahe, anzunehmen, daß dieses Abgehen vom Blasiusgesetz: Widerstand $\sim \bar{u}^{1,75}$ nach dem quadratischen Gesetz hin im Zusammenhang steht mit der mikroskopischen Wandrauhigkeit, nicht den längeren weicheren Wellen wie oben, sondern den kleineren schärferen „Zacken". Dafür spricht das quadratische Widerstandsgesetz aller Rohre mit schärferen Rauhigkeiten (Hopf, l. c., Fig. 2, 5a u. 5b), die Versuche von Ombeck[1]) mit angeätzten Rohren, die ein ganz ähnliches Abgehen vom einfachen Potenzgesetz bei entsprechend niedrigeren R-Werten zeigen, und der ähnliche Verlauf der λ-Kurven rauherer gezogener Metallrohre (Hopf, l. c., Fig. 4, vgl. auch unsere Fig. 3, Typus III). „Welligkeit" und „Rauhigkeit" zusammen, mit den ihnen als Individuen zukommenden Widerstandskurven, müssen sich schließlich in den λ-Kurven der Rohre widerspiegeln. Insofern erscheinen die drei Typen, wie sie Hopf nach den verschiedenen λ-Bildern aufgestellt hat und die ich in Fig. 3 schematisch wiedergegeben habe (I = scharfe Rauhigkeit, II = Welligkeit, III = gezogene Metallröhren), durchaus als Glieder eines Ganzen. Insbesondere zeigen die λ-Kurven seiner Type III (gezogene Metallrohre, allmählicher Übergang vom 1,75- zum quadratischen Potenzgesetz) den Übergang vom „welligen" zum „rauhen" Rohr.

1) H. Ombeck, Druckverlust strömender Luft in geraden zylindrischen Rohrleitungen. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwes. 158/159, S. 33, 1914.

Im Sinn einer solchen Betrachtung wird man auch bei technisch „glatten" Rohren mit Abweichungen der λ-Kurven untereinander zu rechnen haben, so daß dem Rohr mit der höheren mikroskopischen Rauhigkeit der höhere Widerstand zukommt. Zu erwarten steht dies erst bei verhältnismäßig hohen R-Werten, wo die Grenzschichtdicke von der Größenordnung der Rauhigkeit wird[1]) oder — etwas anders betrachtet — wenn die Steigerung in der Kennziffer (Reynoldsschen Zahl) der individuellen Rauhigkeiten eine merkliche Änderung ihres Widerstandsgesetzes bedingt. Daß wir in den bisher beobachteten Abweichungen vom Blasiusschen Gesetz schon diesen Einfluß zu sehen hätten, dagegen spricht folgendes: Eine theoretische Abschätzung der Grenzschichtdicke[1]) liefert für sie Proportionalität mit dem Radius bei gegebener Reynoldsscher Zahl; ebenso gehören zu einer bestimmten Kennziffer eines gegebenen Rauhigkeitselements Reynoldssche Zahlen (des Rohres), die sich ungefähr umgekehrt wie die Radien verhalten[2]). Man wird

1) Vgl. L. Schiller, l. c. S. 5 (vor der in diesem Zusammenhang von Jakob und Erk als einzigen zitierten englischen Arbeit, Engineering 116, 70, 1923, erschienen).

2) Ist ε die Rauhigkeit, so ist die Kennziffer

$$R_\varepsilon = \frac{\varepsilon \cdot u_{\max} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{r}\right)^{1/n}}{\nu} = \frac{r \cdot u_{\max}}{\nu} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{r}\right)^{\frac{n+1}{n}} \sim R \cdot \left(\frac{\varepsilon}{r}\right)^{\frac{n+1}{n}},$$

also in dem kritischen Gebiet, wo die mikroskopische Rauhigkeit anfängt mitzusprechen, auf merkliche Abhängigkeit vom Radius insofern rechnen dürfen, als die engeren Rohre schon bei kleineren R-Werten diesen Einfluß zeigen sollten. Hiervon ist jedoch in dem bisherigen Beobachtungsbereich nichts Sicheres zu bemerken. Die Kurven verlaufen auch jenseits des Blasiusschen Gebietes noch gut parallel, teilweise fallen sie für sehr verschiedene Radien praktisch zusammen (bei Stanton Durchmesser von 0,7 bis 12,6 cm). Demnach hätten wir also in diesem (von Blasius abweichenden) Kurvenverlauf und nicht in dem Blasiusschen Gesetz das Grenzgesetz des „glatten" Rohres zu sehen, das lediglich durch Welligkeit eine gewisse Verschiebung erführe, und den Einfluß der kleinen Rauhigkeiten erst bei noch größeren R-Werten zu erwarten.

Daß sich das Widerstandsgesetz der einzelnen Rauhigkeit in den λ-Kurven ausprägt und bei gegebener Rauhigkeit und veränderlichem Radius charakteristische Stellen der λ-Kurve sich gesetzmäßig verschieben, läßt sich schön an dem Versuchsmaterial von Fromm[1]) zeigen. Sowohl für Drahtnetzwandbelag als auch für Waffelblechwandung zeigen dort die λ-Kurven zunächst starken Abfall der λ-Werte, dann nach Durchgang durch ein (mehr oder weniger scharf ausgeprägtes) Minimum Übergang zur Horizontalen, d. h. zum quadratischen Gesetz, ganz ähnlich dem Widerstandsgesetz für Kugel und Zylinder. Als charakteristische Stelle wollen wir das jeweilige Minimum betrachten. Es muß bei den verschiedenen Radien jeweils so liegen, daß die Kennziffer der Rauhigkeit dieselbe wird. Nach der (Anm. 2, S. 477) gegebenen Ableitung ist dies dann der Fall, wenn die R-Werte sich verhalten wie die Werte $r^{\frac{(n+1)}{n}}$, etwa $r^{8/7}$. In der folgenden Tabelle ist für beide Rohre angegeben: der hydraulische Radius r, die Lage R des Minimums, die Verhältnisse R_2/R_1 usw. und $(r_2/r_1)^{8/7}$ usw.

	r_{mm}	R	R_p/R_1	$(r_p/r_1)^{8/7}$
Drahtnetz	10,65	4000	1	1
	15,87	10000	2,5	1,6
	20,62	12000	3,0	2,1
	23,97	8000	2,0	2,5
	26,00	10000	2,5	2,8
	28,77	16000	4,0	3,1
	31,33	17500	4,4	3,4
Waffelblech	13,5	6000	1	1
	18,6	9000	1,5	1,4
	23,45	13000	2,2	1,9
	29,22	14000	2,3	2,4

Wenn die Übereinstimmung der beiden Verhältniszahlen auch keine völlige ist, so zeigt sie doch im ganzen die Gültigkeit des gesetzmäßigen Zusammenhangs. Die Kennziffern der Rauhigkeiten für die Minimalwerte von λ ergeben beim Drahtnetz ca. 120, beim Waffelblech 700 (jeweils aus der ersten Zeile der Tabelle nach Anm. 2, S. 477 berechnet). Dies stimmt mit dem Minimum beim Zylinder, das etwa bei $R = 1000$ liegt, immerhin soweit überein, daß es der gemachten Annahme jedenfalls nicht widerspricht. Ob über solche Beziehungen hinaus sich die Reibung an der rauhen Wand nach einem von v. Kármán[1]) erörterten Gedanken „lediglich als ein Mittelwert des Formwiderstandes der einzelnen Erhebungen" wird darstellen lassen, bleibe dahingestellt.

d. h. für gleiche R_t verhalten sich die zugehörigen R wie $r^{8/7}$ (nach dem früheren Kármán-Prandtlschen Ansatz der Geschwindigkeitsverteilung) oder wie $r^{9/8}$ nach der neuerdings von Prandtl (Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 5, 137, 1925) bei großen R angenommenen Geschwindigkeitsverteilung.

1) Fromm, l. c., Fig. 11 u. 17.

1) Th. v. Kármán, Über die Oberflächenreibung von Flüssigkeiten. Vorträge aus dem Gebiet der Hydro- und Aërodynamik (Innsbruck 1922), S. 165. Berlin 1924.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität, 14. Juni 1925.

(Eingegangen 14. Juni 1925.)

Bemerkung zu den Magnetisierungszahlen seltener Erden.

Von Stefan Meyer.

In dieser Zeitschrift[1]) wurden vor kurzem neuere Zahlenangaben über obige Konstanten gemacht. Seither hat G. Ortner im Wiener Radium-Institut die benutzten Präparate großenteils durch röntgenspektrographische Aufnahmen bezüglich ihrer Reinheit überprüft und bei einzelnen von ihnen Beimischungen der Nachbarelemente festgestellt. Da mich G. v. Hevesy freundlichst darauf aufmerksam gemacht hat, daß von ihm benutzte Europiumpräparate noch relativ viel Gadolinium enthalten haben, wurde auf dieses Element besonders geachtet. Im Hinblick auf die Schlüsse, welche von seiten der Magnetonentheoretiker aus derartigen Zahlen gezogen werden können, sei daher ergänzend bemerkt, daß von den von mir (und an Präparaten gleicher Herkunft auch von B. Cabrera) untersuchten Elementen

Yb noch ca. 5 Proz. *Cp* enthalten haben dürfte, daher $k \cdot 10^6 =$ ca. 9,3 statt 8,8 und im

1) Physik. Zeitschr. 26, 51, 1925.

Sinne Cabreras die Zahl der Weißschen Magnetonen 23 statt 22,5 zu setzen wäre;
Eu noch ca. 5—6 Proz. *Gd* enthielt, daher $k \cdot 10^6 =$ ca. 4,2 statt 5,6 zu wählen ist (Weißsche Magnetonenzahl 15,5 statt 18).
Tu und *Tb* enthielten zwar auch Nachbarelemente, ersteres etwa 3—4 Proz. *Yb* und *Er*, letzteres etwa 5 Proz. *Gd* und 5 Proz. *Dy*, doch kompensieren sich diese Beimischungen in erster Annäherung in ihren magnetischen Wirkungen, so daß die angegebenen Magnetierungszahlen beibehalten werden können.

Wien, 1. Juli 1925.

(Eingegangen 4. Juli 1925.)

BESPRECHUNGEN.

Th. v. Kármán und T. Levi-Civita, Vorträge aus dem Gebiete der Hydro- und Aerodynamik (Innsbruck 1922). Gr. 8°. IV u. 251 S., m. 98 Abb. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 13.—, geb. M. 14.—.

Der vorliegende Sammelband enthält die Vorträge auf der Innsbrucker Aerodynamikertagung im September 1922. Es war dies wohl der erste gelungene Versuch nach dem Kriege, eine, wenn auch kleine, so doch tatsächlich internationale wissenschaftliche Tagung zustande zu bringen, ein Versuch, um dessen Gelingen sich auf deutscher Seite v. Kármán, auf italienischer Levi-Civita besonders verdient gemacht haben. (Daß damit ein gutes Samenkorn gepflanzt wurde, beweist die inzwischen 1924 in Delft abgehaltene Mechanik-Tagung.)

U. Cisotti (Mailand) berichtet „Über den Anteil Italiens an dem Fortschritt der klassischen Hydrodynamik in den letzten fünfzehn Jahren" (mit ausführlichem Literaturverzeichnis). L. Prandtl (Göttingen) spricht „Über die Entstehung von Wirbeln in der idealen Flüssigkeit, mit Anwendung auf die Tragflügeltheorie und andere Aufgaben" (nicht stationäre Strömung, Bewegungsbeginn einer Tragfläche). E. Trefftz (Dresden) gibt eine geschlossene Darstellung der Prandtlschen Tragflächen- und Propellertheorie. C. Wieselsberger (Göttingen) berichtet über die zugehörigen Göttinger Versuchsergebnisse. V. Bjerknes (Bergen) zeigt Beziehungen der neuen Tragflügeltheorie zu seiner und seines Vaters „Theorie der hydrodynamischen Fernkräfte". E. Pistolesi (Rom) zeigt die Erfolge der Anwendung der neuen Tragflügeltheorie für die Theorie der Luftschrauben. T. Levi-Civita (Rom): Über die Transportgeschwindigkeit in einer stationären Wellenbewegung (rechtwinkliger Kanal, ebenes Problem). V. W. Ekman (Lund): Dynamische Gesetze der Meeresströmungen (behandelt ausschließlich nichtperiodische Strömungen). J. Th. Thysse (im Haag): Berechnung von Gezeitenwellen mit beträchtlicher Reibung. In einem knappen Vortrag schält C. W. Oseen (Upsala) den Kern seiner interessanten Hydrodynamik heraus: „Die analytische Theorie der Bewegungsgleichungen einer inkompressiblen Flüssigkeit". Anschließend gibt v. Kármán Kenntnis über die tatsächlich nicht stationären Strömungsformen hinter einer Kugel, wie sie in Aachen bei großen R-Werten mit Aluminiumpulver sichtbar gemacht wurden. W. Heisenberg (München) skizziert seine Untersuchungen zum Turbulenzproblem (inzwischen ausführlich in den Annalen erschienen), J. M. Burgers (Delft) einen Versuch zur Abschätzung des turbulenten Strömungswiderstandes. Th. v. Kármán (Aachen) spricht „Über die Oberflächenreibung von Flüssigkeiten" und bringt hier, insbesondere im Teil „Einfluß der Rauhigkeit", manches über seine aus der Zeitschrift für angew. Math. und Mechanik bekannten Untersuchungen Hinausgehende. Versuche von G. Kempf (Hamburg) „Über den Reibungswiderstand rotierender Scheiben" zeigen gute Übereinstimmung mit den nach v. Kármán errechneten Widerstandswerten. M. Panetti (Turin): „Laboratoriumsmessungen über das Dämpfungsmoment bei kleinen Schwingungen eines Flugzeugs". L Hopf (Aachen) spricht „Über die Dynamik der Flugzeuge", zu der er selbst sehr wesentliche Beiträge geliefert hat. R. Verduzio (Rom) gibt ein graphisches Verfahren zur „Bestimmung der Kennlinien für den Abflug von Wasserflugzeugen auf Grund hydrodynamischer Versuche". A. G. v. Baumhauer (Amsterdam) gibt einen „Beitrag zur Frage der Hubschrauber" (Motorflug, Gleitflug). G. Zerkowitz (München): „Über Die Strömung mit Überschallgeschwindigkeit" (insbesondere Turbinenproblem), D. Thoma (München) zeigt die „Hydrodynamik der Wasserturbine" im Lichte der Erfahrungen mit Tragflügeln und gleichzeitiger Benutzung der Prandtlschen Theorie. Ein Aufsatz von E. Witoszynski (Warschau): „Über Strahlerweiterung und Strahlablenkung" beschließt den inhaltreichen Band.

Kaum ein Gebiet der modernen Hydro- und Aerodynamik gibt es, das hier nicht zu Wort gekommen ist. Deswegen und besonders auch wegen der Annehmlichkeit, die wichtigsten, manchmal schwer zugänglichen Ergebnisse anderer Länder hier in deutschen vorzüglichen Übersetzungen gesammelt vorzufinden, wird sich der Sammelband in Interessentenkreisen sicher viele Freunde erwerben. L. Schiller.

W. Ostwald, Farbkunde. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Naturforscher, Ärzte, Physiologen, Psychologen, Koloristen, Farbtechniker, Drucker, Keramiker, Färber, Weber, Maler, Kunstgewerbler, Musterzeichner, Plakatkünstler, Modisten. (Chemie und Technik der Gegenwart, Bd. I.) 8°. 313 S. Mit 40 Abbildungen und 4 Tafeln. Leipzig, S. Hirzel. 1923. M. 9.—, geb. M. 11.—.

Das Buch wendet sich, wie im Titel angegeben ist, an einen sehr verschiedenen Leserkreis, in erster Linie aber an den Chemiker und setzt dementsprechende physikalische Kenntnisse voraus. Im Gegensatz zu den meisten früheren Veröffentlichungen auf diesem Gebiete gibt der Verfasser hier einen

ziemlich umfassenden Überblick über die ganze Farbkunde, wobei allerdings Fragen, die zu seinem System und dessen Anwendung in keiner direkten Beziehung stehen, nur kurz gestreift oder ganz übergangen werden. Innerhalb dieser Grenze, die er sich gesteckt hat, weiß er in glücklicher Weise die Mitte zwischen all zu großer Breite und Gründlichkeit, die ermüdend wirken könnte, und zu knapper Zusammenfassung, die das Verständnis erschwert, einzuhalten. Auf einen kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Farbkunde und der Farbsysteme folgt ein nur 11 Seiten umfassendes Kapitel der optischen Grundlagen, soweit sie hier in Betracht kommen. Dem Physiker wird selbstverständlich hier nichts Neues geboten. Eine der wichtigsten Grundprinzipien der Farbkunde bildet das Fechnersche Gesetz, das im folgenden Kapitel „Der Vorgang des Sehens" eingehend besprochen wird. Zu dem seit Jahrzehnten geführten Kampf zwischen der Helmholtzschen Dreifarbenlehre und der Heringschen Vierfarbenlehre nimmt der Verf. keine Stellung, da diese rein physiologische Frage für das, was er unter Farbkunde versteht, belanglos ist. Die nächsten Kapitel sind dem Ostwaldschen Farbsystem, der Lehre von den Vollfarben und dem Farbenkörper, die aus früheren Publikationen bekannt ist, und die vom Verfasser in keiner Weise verändert oder weiter entwickelt worden ist, gewidmet. In dem Abschnitt „Messung der Farben" vermißt man Angaben über die Genauigkeit seiner Filtermethode, die bekanntlich einen Anspruch auf physikalische Präzision weder machen kann noch will, die aber für die Praxis im allgemeinen genügen mag. Klarheit in dieser Beziehung wäre den Zielen, die sich der Verf. gesteckt hat, nur förderlich; denn gerade die Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Methode wirken in der Technik vielfach hemmend auf die Ausbreitung der Ostwaldschen Lehre. Für den Physiker von besonderem Interesse ist der nächste Abschnitt, der die physikalisch-chemischen Verhältnisse in sehr klarer und ausführlicher Weise behandelt. Neben den einfachen Gesetzen der additiven Mischungen, findet man hier die viel verwickelteren und bisher wenig bekannten der subtraktiven Mischungen, die auf wichtige Spezialfälle angewandt werden, ferner Angaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der am meisten verwendeten Farbstoffe und Bindemittel. Die in technischer wie künstlerischer Beziehung bedeutsame Frage des Kontrastes wird ebenso wie die Physiologie des Auges im folgenden Abschnitt ziemlich kurz erörtert. Den Schluß des Buches bildet die vielumstrittene Ostwaldsche Theorie der Farbharmonie. Auch der Leser, der sich nicht in allen Punkten den Ansichten des Verf. anschließt, wird aus diesem Abschnitt reiche Anregung schöpfen und die Überzeugung gewinnen, daß hier sehr bedeutsame Prinzipien einer wissenschaftlich begründeten Farbästhetik gegeben sind. Dieser Eindruck wird durch den Anblick der drei vorzüglichen farbigen Tafeln, die aus handgemalten genormten Farbblättchen hergestellt sind, und die eine direkte Prüfung der wichtigsten Ostwaldschen Lehrsätze an einigen Beispielen gestatten, wesentlich verstärkt.

Seitz.

Tagesereignisse.

III. Deutscher Physikertag in Danzig. Der dritte Deutsche Physikertag findet in der Zeit vom Freitag, den 11. bis Mittwoch, den 16. September 1925 in Danzig statt.

Vorläufige Zeiteinteilung.

Freitag, den 11. September nachmittags: Allgemeine Sitzung. Begrüßungsansprachen und allgemeine Vorträge.

Sonnabend, den 12. September: Abteilungssitzungen. Vormittags: Reine Physik. Nachmittags: Technische Physik.

Sonntag, den 13. September vormittags: Geschäftssitzungen.

Montag, den 14. September vormittags: Gemeinsame Sitzung. Nachmittags: Parallel-Sitzungen beider Abteilungen.

Dienstag, den 15. September: Abteilungssitzungen. Vormittags: Technische Physik. Nachmittags: Reine Physik.

Mittwoch, den 16. September: Parallel-Sitzungen beider Abteilungen.

Die Beschaffung des polnischen Visums zur unmittelbaren Bahnfahrt nach Danzig wird möglichst erleichtert werden. Bei der Bahnfahrt mit einem Korridorzug nach Marienburg und von dort mit Kleinbahn oder Autoomnibus nach Danzig ist ein polnisches Visum nicht erforderlich. Im übrigen ist die Tagung so gelegt, daß die Hin- und Rückreise auch über See von Swinemünde aus ohne polnisches Visum erfolgen kann. Die Seereise wird besonders empfohlen. Genaue Angaben über alle Reise- und Paßfragen folgen im vorläufigen Programm.

Die Deutsche Gesellschaft für technische Physik hat beschlossen, nur solche Vorträge zuzulassen, deren Manuskript vor der Tagung dem Schriftleiter oder dem Herausgeber der Zeitschrift für technische Physik zur Veröffentlichung übergeben wird, weil nur so ein schnelles Erscheinen des geplanten Sonderheftes der Zeitschrift möglich ist.

Die Fachgenossen, welche an der Tagung teilzunehmen beabsichtigen, werden gebeten, dies unverbindlich auf Postkarte an Herrn Prof. C. Ramsauer, Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule, mitzuteilen, damit die nötigen Vorbereitungen für die Tagung in ausreichendem Maße getroffen werden.

Die Schriftleitung der Physikalischen Zeitschrift bittet die Herren Vortragenden, Manuskripte der Vorträge aus dem Gebiet der reinen Physik, wenn möglich schon vor der Tagung, an die Adresse der Redaktion zu senden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Prof. Dr. J. Houben, Regierungsrat und ord. Mitglied der Biologischen Reichsanstalt Dahlem, a. o. Prof. der Universität Berlin zum Oberregierungsrat.

Angebote.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 14. 15. Juli 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 16 am 5. August 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Kristallen.

Von B. Gudden und R. Pohl.

Unter gleichem Titel hat Herr Lenz in Heft 10 dieser Zeitschrift Teilergebnisse einer Untersuchung über lichtelektrische Leitung in Kristallen veröffentlicht. Er berichtet, daß der stationäre lichtelektrische Primärstrom bei der Temperatur der flüssigen Luft in Zinkblende fehlt, in Diamant nur etwa $^1/_9$ seines bei Zimmertemperatur gemessenen Wertes besitzt. Aus diesem Befunde schließt Herr Lenz Folgendes:

„Damit ist einwandfrei erwiesen, daß der sogenannte lichtelektrische Strom nicht durch Beleuchtung allein entsteht, sondern auch eine thermische Anregung erfordert. Man sollte ihn thermo-lichtelektrischen Strom nennen. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen metallischen Leitfähigkeit, die ja mit abnehmender Temperatur bis zur Supraleitfähigkeit enorm zunimmt, liegt hier ein Elektronenstrom vor, der mit sinkender Temperatur abnimmt, sogar verschwindet. An eine theoretische Deutung dieses Verhaltens konnte bisher nicht gedacht werden".

Wir fürchten, daß diese Fassung zu großen Mißverständnissen führen kann.

Die uns bekannten Beobachtungen hatten zu folgender Auffassung geführt: Pro absorbiertes $h\nu$ wird ein Elektron abgespalten. Dies bewegt sich im elektrischen Felde auf die Anode zu und erreicht sie in den günstigsten Fällen[1]). Der Abwanderung der Elektronen folgt ein Ersatz aus der Richtung der Kathode[1]). Er wird durch Wärmebewegung oder Absorption geeigneten, meist langwelligen, Lichtes eingeleitet. Auch können Elektronen auf ihrer Wanderung zur Anode vorher abgewanderte Elektronen ersetzen. Dieser letztere Fall ermöglicht überhaupt erst stationäre Ströme auch in solchen Kristallen, in denen die Elektronen nur Bruchteile der Kristalldicke zu durchlaufen vermögen.

Nach diesem Bilde kann eine Temperaturabhängigkeit lichtelektrischer Primärströme sowohl auf Änderung der Lichtabsorption als auch auf einer Änderung in Abwanderung bzw. Ersatz der Elektronen beruhen.

Den großen Einfluß der Temperatur auf die spektrale Verteilung der Lichtabsorption und damit der lichtelektrischen Leitung möchten wir kurz mit Messungen an gelbbraun verfärbten, lichtelektrisch leitenden $NaCl$-Kristallen belegen. Fig. 1a gibt, bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie, die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Stromes bei Zimmertemperatur; Fig. 1b ceteris paribus bei der Temperatur der flüssigen Luft[2]). Je nach der benutzten Wellenlänge kann man also beim Übergang zu tiefen Temperaturen den lichtelektrischen Primärstrom konstant bleiben, anwachsen oder verschwinden sehen. Dabei läßt sich dies Schmalerwerden der selektiven optischen Absorptionsbande leicht auch optisch (qualitativ schon mit dem Auge!) verfolgen. Wir werden

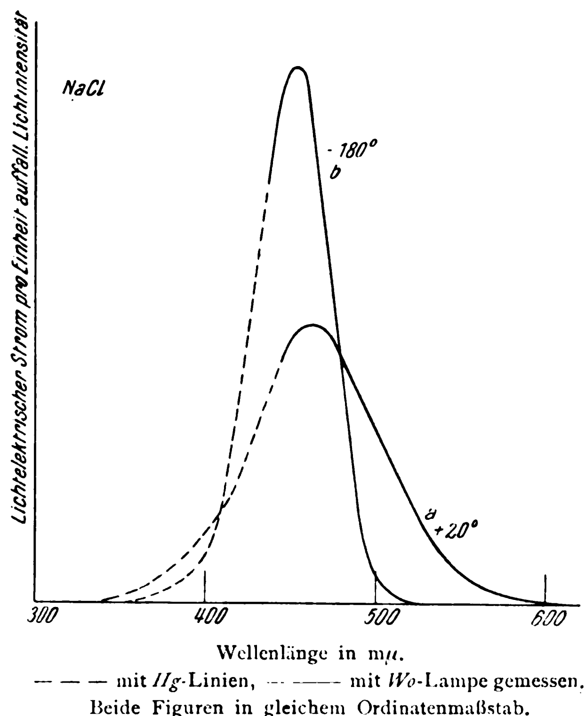
1) Negativer Primärstromanteil.

1) Positiver Primärstromanteil.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 31, 652, 1925, Anm. 1.

die Zahlen in einer ausführlicheren Mitteilung bringen.

Bei *ZnS* und Diamant findet sich lichtelektrische Leitung nur in dem langwelligen Ausläufer der konstitutionellen ultravioletten Absorptionsbande[1]). Dieses Gebiet schwacher Absorption verschmälert sich ebenfalls erheblich bei tiefer Temperatur. Infolgedessen sind selbstverständlich die auf auffallende Lichtenergie bezogenen lichtelektrischen Primärströme kleiner als bei Zimmertemperatur, und zwar umso ausgesprochener, je langwelliger die benutzte Strahlung ist. Beispielsweise fanden wir an verschiedenen *ZnS*-Stücken[2]) die Abnahme der Ströme bei Bestrahlung mit 436 $m\mu$ um ein mehrfaches größer, als bei Benutzung von 365 $m\mu$. Quantitatives behalten wir ebenfalls der ausführlichen Darstellung vor.



Wellenlänge in $m\mu$.
— — — mit *Hg*-Linien, ——— mit *Wo*-Lampe gemessen.
Beide Figuren in gleichem Ordinatenmaßstab.

Herr Lenz erwähnt einen Einfluß geänderter Lichtabsorption mit keinem Wort, und infolgedessen könnte sein eingangs zitierter Satz dahin verstanden werden, daß die lichtelektrische Leitung in Kristallen einen, noch dazu positiven, Temperaturkoeffizienten hat. Unseres Erachtens kann man das den von Herrn Lenz veröffentlichten Messungen in keiner Weise entnehmen.

Man kann nach den kurzen Angaben der vorläufigen Veröffentlichung nicht feststellen, mit welcher Wellenlänge Herr Lenz gearbeitet hat. Es läßt sich daher nicht abschätzen, ob die Änderungen der optischen Absorption zur Deutung der Lenzschen Befunde ausreichen. Sollte das noch nicht der Fall sein, so scheint uns angesichts unserer positiven Befunde an *NaCl*, Diamant und *ZnS* der Gedanke an irgendwelche ungeklärte Nebeneinflüsse näher zu liegen, als der von Herrn Lenz gezogene Schluß. Auch uns ist es gelegentlich begegnet, daß einzelne Kristalle in flüssiger Luft keinen merklichen lichtelektrischen Strom ergaben. Mit einer Ausnahme (ein *ZnS*-Kristall mit gelblicher Fremdfärbung) haben wir in jedem Fall einen technischen Fehler auffinden und abstellen können. Als einzelne Beobachtungen mögen die Befunde von Herrn Lenz unbedenklich gelten, ihre Verallgemeinerung wird den Tatsachen nicht gerecht. Nach mündlicher Rücksprache befinden wir uns in Übereinstimmung mit Herrn Joffé-Leningrad. Herr Joffé hat ebenfalls schon seit langer Zeit lichtelektrische Ströme in flüssiger Luft beobachtet und die gleichen positiven Ergebnisse wie wir erhalten. Soweit die Temperaturfrage.

Im ersten Teil seiner Mitteilung berichtet Herr Lenz über Versuche, von außen Elektronen in das Kristallgitter „hineinzuschießen". Er glaubt damit wahrscheinlich gemacht zu haben, daß „in einen lichtelektrisch leitenden Kristall (*ZnS*) gedrungene freie Elektronen von der angelegten Spannung je nach dem Vorzeichen in der Richtung oder entgegen der Richtung der auftreffenden Kathodenstrahlen fortgeführt werden". Bei Kristallen ohne lichtelektrische Leitung (Quarz) fand er die Erscheinung nicht.

Die Beobachtungsergebnisse stimmen mit eigenen vor längerer Zeit an *ZnS* bzw. Kalkspat ausgeführten Versuchen völlig überein. Wir haben diese Versuche jedoch unveröffentlicht liegen lassen, weil sie uns für die aufgeworfene Frage nicht beweisend scheinen. Herr Lenz übersieht unseres Erachtens, daß die Kathodenstrahlen im Kristallinnern durch Elektronenstoß ebenso wirken, wie Licht im $h\nu$-Absorptionsprozeß. Es fehlt jeder Anhalt dafür, daß die Elektronen, die in den beobachteten Strömen wandern, mit den von außen hineingeschossenen identisch und nicht durch Elektronenstoß aus dem Gitter abgespalten sind. Daß sich Kathoden

1) Dieser langwellige Ausläufer der Absorption rührt unseres Erachtens von Atomen her, die durch thermische oder andersartige Störungen der Gitterstruktur vor ihrer Umgebung ausgezeichnet sind. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß ganz allgemein die in einem $h\nu$-Prozeß absorbierte Energie nur dann als ein ganzes auf ein einzelnes Elektron übertragen wird, wenn die die Frequenz ν absorbierenden Atome in genügend kleiner Konzentration vorliegen. Dafür spricht unter anderem das Fehlen lichtelektrischer Leitung im Gebiete der starken Eigenabsorption der Kristalle.

2) Die Änderung der optischen Absorption durch die Abkühlung ist mit dem Auge zu erkennen.

strahlen und Licht bei der Elektronenabspaltung in *ZnS* gleich verhalten, hat erst kürzlich E. Rupp[1]) durch Strommessungen an phosphoreszierendem *ZnS* gezeigt.

Die Kernfrage, ob „die Isolatoren nur darum keinen elektrischen Strom leiten, weil die angelegte Spannung keine freien Elektronen in das Gitter hineindrücken kann", wird durch die angeführten Versuche unseres Erachtens nicht berührt.

1) Ann. d. Phys. **73**, 127, 1923; daselbst Zitate älterer Arbeiten von A. Becker u. a.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juni 1925.

(Eingegangen 18. Juni 1925.)

Zur Phänomenologie des Funkenpotentials und der Glimmentladung.

(Nach einem Vortrag in der Physikalischen Gesellschaft Zürich, 2. Juli 1925.)

Von W. Dällenbach.

Einleitung. Die Erscheinungen des Funkenpotentials und der Glimmentladung kommen durch das Zusammenwirken einer großen Zahl von Ladungs- und Materieteilchen zustande. Die der Messung in erster Linie zugänglichen Zustandsgrößen, wie Ströme, Spannungen usw. sind Mittelwerte der Wirkungen von sehr vielen Elementarvorgängen. Andere solcher Wirkungen verwischen sich bei der Mittelwertsbildung und treten nach außen nicht oder nur undeutlich in Erscheinung. Die Elementarvorgänge bleiben daher durch die makroskopisch feststellbaren gesetzmäßigen Zusammenhänge relativ unbestimmt und könnten in weiten Grenzen anders verlaufen, ohne daß letztere sich wesentlich zu ändern brauchten. Solche Gesetzmäßigkeiten werden auch in anderen Gebieten der Physik als phänomenologische den Gesetzen der Einzelvorgänge gegenüber gestellt. Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit den phänomenologischen Gesetzen des Funkenpotentials und des Kathodenfalls der Glimmentladung in unedlen Gasen[1]).

Es handelt sich um theoretische Vorstellungen, die eine experimentelle Untersuchung begleiten sollten. Ich hatte die Absicht, sie erst mit den Versuchsergebnissen zusammen in Druck zu geben. Die Versuche mußten aber aus äußeren Gründen abgebrochen werden. So kann ich die Überlegungen nur ohne experimentelle Prüfung zur Diskussion stellen.

Zwischen zwei parallelen, praktisch unendlich ausgedehnten Platten bestehe in einem Gas vom Drucke p eine Glimmentladung der Stromdichte i. Durch eine mit der Gasstrecke in Serie geschaltete Glühkathodenröhre werde i konstant gehalten. Nähert man aus großer Entfernung die Anode der Kathode, so beobachtet man zunächst eine schwache Abnahme der Entladespannung, entsprechend dem Spannungsgefälle in der positiven Säule und dem stufenweisen Abbau des Anodenfalles[1]). Bei einem bestimmten Plattenabstand s erreicht die Spannung ein Minimum e. Verringert man den Abstand weiter, so folgt ein scharfer Anstieg der Potentialdifferenz über die Gasstrecke. Dieser Anstieg wird davon herrühren, daß die Anode in die sogenannten kathodischen Gebilde der Entladung eindringt und den die Elektronenbildung bewerkstelligenden Mechanismus behindert. Man wird daher richtigerweise s als die Breite der kathodischen Ionisationszone ansprechen und das Spannungsminimum e definieren als das Kathodengefälle der Glimmentladung. Diese Art der Messung von e ist ohne Zweifel der üblichen Sondenmethode überlegen, gegen die durch neuere Untersuchungen[2]), insbesondere von Langmuir unabweisbare Bedenken erhoben sind.

An einer Entladeröhre mit einer exakt und rasch parallel verschiebbaren Anode und einer Kathode mit Schutzring, beide aus Eisen, wurden bei Füllung mit Stickstoff und bei konstantem p viele Aufnahmen von e und s in Abhängigkeit von i gemacht und qualitativ ein Verlauf festgestellt, wie die Fig. 1 zeigt. Abweichend von dem in der Literatur[3]) oft angegebenen gestrichelt eingezeichneten Gang von e fanden wir den normalen Kathodenfall als ein ausgeprägtes, insbesondere nach kleinen Stromwerten flach verlaufendes Minimum. Der Wendepunkt W und das fallende Stück NG der Charakteristik wurden mehrmals beobachtet und durch wiederholte reproduzierbare Messungen auf und abwärts festgestellt. Für Ströme unterhalb des Grenzpunktes G war eine Messung

1) In Edelgasen von höherem Druck treten die Elementarvorgänge wegen des scharfen Schwellens der Energieabsorption deutlicher hervor. (Vgl. z. B. Holst u. Oosterhuis, Physica, **1**, 78, 1921). Es bedürfte einer besonderen Untersuchung, inwiefern für diese Verhältnisse den folgenden ähnliche Betrachtungen anwendbar sind.

1) Vgl. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Physik **30**, 175, 1924.

2) Kossel, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 326, 1921; Langmuir u. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. **27**, Hefte 7, 8, 9, 11, 12, 1924; Dällenbach, Gerecke u. Stoll, Phys. Zeitschr. **26**, 10, 1925.

3) Gehlhoff, Leitung und Ionisierung in verdünnten Gasen. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. **3**, 862, 1923; Gehrcke, Erscheinungen der Glimmentladung an den Elektroden. Marx, Handb. d. Radiologie **3**, 205 u. 206, 1916.

nicht mehr möglich, sei es, daß das Glimmlicht sich zusammenzog auf eine Teilfläche der Kathode, wie das ohne besondere Vorsichtsmaßregeln meistens beobachtet wird, oder daß im Telephon hörbare Schwingungen eintraten. Ich kann nicht mit Sicherheit behaupten, daß bei unsern Messungen auf dem fallenden Ast NG der Charakteristik keine Schwingungen da waren. Der Nachweis müßte mit einer empfindlicheren Methode erbracht werden, als sie das Telephon

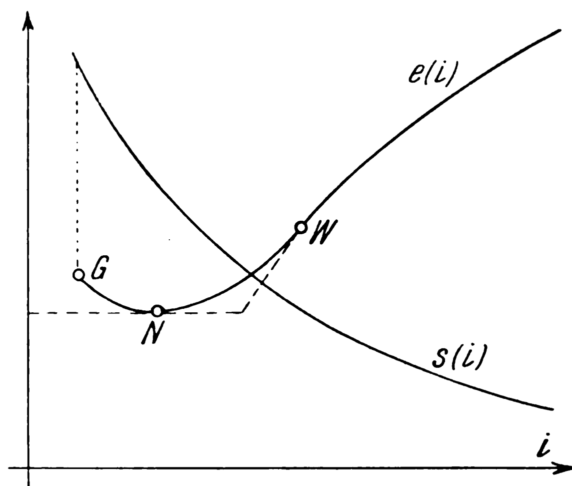


Fig. 1.

darstellt. Immerhin werde ich demnächst in einer theoretischen Mitteilung zeigen können, daß bei Verwenden eines besonderen Dämpfungszweiges parallel zur Entladeröhre, wie wir ihn benutzt haben, stabile Meßpunkte auch auf einer fallenden Charakteristik möglich sind. Die vorliegende Arbeit nimmt jedenfalls an, daß der normale Kathodenfall ein Minimum der Stromspannungscharakteristik darstellt und daß das Kathodengefälle für kleinere Stromdichten bei dauernd voller Bedeckung der Kathoden wieder ansteigt und für $i = 0$ den Wert des Funkenpotentials erreicht.

Die Breite s der Ionisationszone nahm im ganzen der Messung zugänglichen Bereich mit wachsendem Strom monoton ab und war stets größer als die Breite des Crookeschen Dunkelraums.

Zu jedem Werte von p gehören so zwei Charakteristiken $e(i)$ und $s(i)$, die unter sich zusammenhängen durch eine dritte Charakteristik $e(s)$. Es handelt sich im Folgenden einmal um die Beziehung dieser Charakteristiken zum Verlauf $V(s)$ des Funkenpotentials in Abhängigkeit vom Plattenabstand s und dann um die Veränderung aller drei Charakteristiken $e(i)$, $s(i)$ und $e(s)$ mit dem Gasdruck.

1. Die verallgemeinerte Entladebedingung. Es ist für die Darstellung zweckmäßig, zunächst einige Punkte der Townsendschen Theorie des Funkenpotentials zu rekapitulieren. Zwischen zwei im Abstande s und in einem Gas vom Druck p befindlichen parallelen Platten bestehe ein homogenes elektrisches Feld. Aus der Kathode bei $x = 0$ sollen Elektronen (die sog. Primärelektronen) mit der Stromdichte $N(0)$ austreten. Infolge Stoßionisation wird der Elektronenstrom $N(x)$ im Querschnitt x mit wachsendem x von $N(0)$ bis zum Werte des Gesamtstromes $N(s) = i$ exponentiell anwachsen, wie die Fig. 2 zeigt. Der positive Ionenstrom

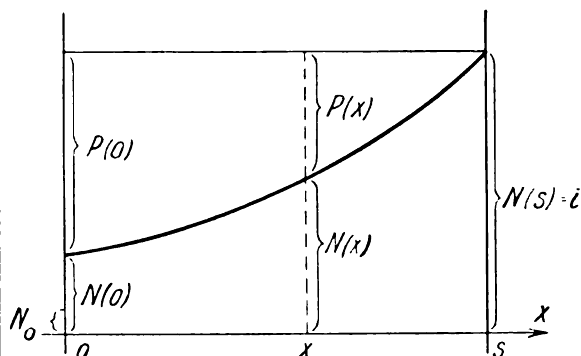


Fig. 2.

$P(x)$ ist in jedem Querschnitte gleich $i - N(x)$. Ist der Gasdruck p so groß, daß die freie Weglänge sehr klein ist gegenüber dem Plattenabstande s und spielen Verluste an Ladungsteilchen durch Rekombination oder Diffusion keine Rolle, so kann man für die Stromzunahme $dN(x)$ über dx nach Townsend den Ansatz machen

$$dN(x) = N(x) \cdot \alpha dx + P(x) \cdot \beta dx,$$

wo α und β die bekannten von Gasdruck und Feldstärke abhängigen Townsendschen Ionisierungszahlen bedeuten. Eliminiert man $P(x)$, so resultiert für $N(x)$ die Differentialgleichung

$$\frac{dN(x)}{dx} = (\alpha - \beta) N(x) + \beta i. \qquad (1)$$

Ihre Lösung ist bekanntlich

$$N(x) = N(0) \frac{\alpha e^{(\alpha-\beta)x} - \beta e^{(\alpha-\beta)s}}{\alpha - \beta e^{(\alpha-\beta)s}}. \qquad (2)$$

Der Primärelektronenstrom $N(0) = N_0 + \gamma P(0)$ setze sich zusammen aus einem durch ultraviolette Strahlung ausgelösten Anteil N_0 und einer Stromdichte $\gamma P(0)$ hervorgerufen durch die an der Kathode ankommende Stromdichte $P(0)$ der positiven Ionen. γ ist offenbar eine von Gasdruck, Gasart, Feldstärke und Kathodenmaterial abhängige Konstante, welche für die Elektronenauslösung aus dem Kathodenmaterial

charakteristisch ist. Mit diesem Ansatz für $N(0)$ berechnet sich vermöge $P(0) = i - N(0)$ und Gleichung (2) $N(x)$ zu

$$N(x) = N_0 \frac{\alpha e^{(\alpha-\beta)x} - \beta e^{(\alpha-\beta)s}}{(1+\gamma)\alpha - (\beta+\alpha\gamma) e^{(\alpha-\beta)s}}. \quad (3)$$

Da $i = N(s)$ und $P(x) = i - N(x)$ sind, so ist damit die Frage nach den Ionen- und Elektronenstromdichten beantwortet. Bekanntlich gilt $\alpha = pA$ und $\beta = pB$, wo A und B den Gasdruck p nur insofern noch enthalten, als sie für eine bestimmte Gasart allein abhängen vom Quotienten aus Feldstärke und Gasdruck, oder, was dasselbe besagt, von der elektrischen Spannung φ über eine mittlere freie Weglänge in Richtung des Feldes. Man überlegt sich leicht, daß auf die Größe γ außer der Gasart und dem Kathodenmaterial ebenfalls die Spannung φ allein noch von Einfluß sein kann. $N(x)$ läßt sich daher schreiben

$$N(x) = N_0 \frac{A e^{(A-B)(ps)\left(\frac{x}{s}\right)} - B e^{(A-B)(ps)}}{(1+\gamma)A - (B+A\gamma) e^{(A-B)(ps)}}. \quad (4)$$

Ohne damit etwas auszusprechen, was nicht bekannt wäre, wollen wir doch für die weiteren Überlegungen den folgenden Satz festhalten:

I. In der Gasstrecke zwischen zwei parallelen Platten im Abstande s bei relativ hohem Gasdruck p (Weglänge klein gegenüber s) und in einem homogenen elektrischen Felde sind die Elektronen und Ionenströme in einem beliebigen Querschnitt proportional dem aus der Kathode fremd ausgelösten Primärelektronenstrom N_0 und hängen außerdem, solange N_0 und der resultierende Strom i klein bleiben, Feldverzerrung durch Raumladungen und Verluste an Teilchen durch Rekombination und Diffusion also keine Rolle spielen, allein ab

1. von Gasart und Kathodenmaterial,
2. von der im Verhältnis zum Plattenabstand reduzierten Koordinate x/s des betrachteten Querschnittes,
3. vom Produkt (ps) aus Gasdruck und Plattenabstand,
4. von der Spannung φ über eine mittlere freie Weglänge in Richtung des Feldes.

Wächst die Spannung φ, so nimmt der Nenner $D = (1+\gamma)A - (B+\gamma A)e^{(A-B)(ps)}$ bekanntlich ab und wird für den zum Funkenpotential gehörenden Wert von φ zu Null. Wenn in den Voraussetzungen der Gleichung (4) sich nichts ändern würde, so müßten die Ströme bei endlichem N_0 über alle Grenzen wachsen. Für die Theorie des Funkenpotentials interessiert lediglich die Gleichung $D = 0$ und die Ströme, die auftreten würden, verdienen in jenem Zusammenhang keine besondere Beachtung. Für unsere Zwecke müssen aber gerade diese Ströme bei $D = 0$ näher diskutiert werden. Nehmen wir an, daß tatsächlich in den Grundlagen der Gleichung (4) sich nichts ändere und daß sie auch für $D = 0$ die Stromverteilung richtig angebe. Was wäre dazu nötig? Offenbar, daß die Gasdichte sich nicht ändere, etwa infolge Erwärmung, was trivial ist, ferner, daß die Größen A, B und γ ihre Anwendbarkeit und auch ihre Werte beibehalten. Das ist nur dann der Fall, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Es gehen im Gas keine Ladungsteilchen verloren durch Rekombination und Diffusion.
2. Die Ionisierbarkeit des Gases ist unabhängig vom Stromdurchgang, Effekte wie mehrfache Stöße oder Anregung durch Temperatur und Strahlung spielen also keine Rolle.
3. Die Feldverteilung ändert sich nicht. Trotz der endlichen, in der Grenze unendlich großen Ströme treten keine Raumladungen auf, die das homogene Feld verzerren würden.

Einmal angenommen, diese Voraussetzungen seien erfüllt, so müßte es — abgesehen von Stabilitätsfragen — nach Gleichung (4) möglich sein, jeden beliebigen endlichen Strom i durch die Gasstrecke selbständig aufrecht zu erhalten und anzugeben, welches dabei in jedem Querschnitte die Ionen- und Elektronenströme sind. Man brauchte nur gemeinsam mit D auch den Fremdstrom N_0 gegen Null konvergieren zu lassen, derart, daß der Quotient $\frac{N_0}{D}$ sich dem endlichen, aber beliebigen Werte W nähert. Es werden dann nach Gleichung (4) der selbständige Strom

$$i = N(s) = W(A-B)\, e^{(A-B)(ps)}$$

und der mit ihm verknüpfte Elektronenstrom im Querschnitte x

$$N(x) = i \frac{A e^{(A-B)(ps)\left(\frac{x}{s}\right)} - B e^{(A-B)(ps)}}{(A-B)\, e^{(A-B)(ps)}}. \quad (5)$$

In Worten:

II. Durch eine Gasstrecke zwischen zwei parallelen Platten im Abstande s bei relativ hohem Gasdrucke p (Weglänge klein gegenüber s) und bei homogener elektrischer Feldstärke, die gerade der Bedingung für Funkenpotential entspricht, ist jeder beliebige endliche selbständige Strom i möglich, der die obigen drei Voraussetzungen erfüllt.

Die Elektronen- und Ionenstromdichte in einem beliebigen Querschnitte x berechnet sich dann nach Gleichung (5), ist proportional diesem selbständigen Strome i und hängt außerdem allein ab

1. von der Gasart, nicht aber vom Kathodenmaterial,
2. von der im Verhältnis des Plattenabstandes s reduzierten Koordinate x/s des betrachteten Querschnittes,
3. vom Produkt (ps) aus Gasdruck und Plattenabstand, denn die Spannung φ über eine mittlere freie Weglänge in Richtung des Feldes ist, vermöge der Bedingung für Funkenpotential, aus (ps) berechenbar.

Für eine phänomenologische Theorie der Glimmentladung ist von Bedeutung, daß diese Überlegungen, insesondere die zwei Sätze, eine Verallgemeinerung zulassen auf den ganzen Bereich des Produktes (ps) und auch auf Fälle mit inhomogener Feldverteilung. Ich habe kürzlich zeigen können[1]), in welcher Weise eine solche Verallgemeinerung möglich ist, und möchte jetzt aus der betreffenden Arbeit einige Resultate übernehmen, die für die weitere Behandlung des hier interessierenden Gegenstandes nützlich sein werden.

Zwischen den zwei im Abstande s befindlichen parallelen Platten sei die Feldverteilung inhomogen. Die Feldstärke soll allerdings noch immer in jedem Punkte zu den Platten senkrecht stehen, aber sie sei nun nicht mehr konstant, sondern eine als bekannt vorausgesetzte Funktion der Koordinate x. Vorausgesetzt, daß die Weglänge klein ist gegen den Abstand s und gegen Koordinatendifferenzen, über welche das Feld sich bereits merklich ändert, hat Townsend auch für diesen verallgemeinerten Fall der inhomogenen Feldverteilung die Ströme und die Bedingung für selbständige Entladung aus der Differentialgleichung (1) berechnet, indem er bei der Integration berücksichtigt, daß α und β nun nicht mehr als konstante Größen, sondern wegen der Veränderlichkeit der Feldstärke ebenfalls als Funktionen von x zu behandeln sind. Geht man einen Schritt weiter, indem man auch die einschränkende Annahme über die Kleinheit der Weglänge fallen läßt und versucht die Theorie auszudehnen auf den ganzen Bereich des Produktes (ps), so tritt zur Berechnung der Ströme im Querschnitt x an Stelle der Differentialgleichung (1) die folgende Fredholmsche Integralgleichung für die unbekannte Funktion $\frac{dN(x)}{dx}$:

$$\frac{dN(x)}{dx} = N_0 \alpha(x, 0) + \int_0^s K(x, \xi) \frac{dN(\xi)}{d\xi} d\xi. \quad (6)$$

1) Dällenbach, Eine Verallgemeinerung der Townsendschen Theorie des Funkenpotentials. Phys. Zeitschr. 26, 407, 1925.

Sie hat den Kern

$$K(x, \xi) = \begin{cases} \alpha(x, 0)\gamma(\xi) + \alpha(x, \xi) & \xi < x \\ \alpha(x, 0)\gamma(x) \quad \text{für} & \xi = x \\ \alpha(x, 0)\gamma(\xi) + \beta(x, \xi) & \xi > x \end{cases}$$

Die Funktionen $\alpha(x, \xi)$; $\beta(x, \xi)$; $\gamma(x)$ sind Verallgemeinerungen der Townsendschen Größen α, β, γ und sie gehen für kleine Werte der Weglänge in diese über. $\alpha(x, \xi)$ und $\beta(x, \xi)$ hängen allein ab von der Feldverteilung, der Gasart und der Gasdichte. Sie sind prinzipiell berechenbar, sobald man die Stoßgesetze und Anregungsfunktionen des Gases kennt. Auf $\gamma(x)$ ist außerdem noch das Kathodenmaterial von Einfluß. Die einzigen Annahmen von Belang, die zu diesem verallgemeinerten Ansatze gemacht werden müssen, sind, daß keine Ladungsteilchen durch Diffusion und Rekombination verloren gehen, und daß sowohl die Elektronen und positiven Ionen im Momente ihrer Befreiung aus Gasmolekülen, wie die Primärelektronen beim Austritt aus der Kathode vernachlässigbar kleine Anfangsgeschwindigkeiten haben. Die Lösung $\frac{dN(x)}{dx}$ der Fredholmschen Integralgleichung kann angegeben werden und aus ihr folgt durch Quadratur $N(x)$ selbst.

Die Townsendschen Zahlen α und β ließen sich darstellen als $\alpha = pA$ und $\beta = pB$, wo die Größen A und B den Gasdruck nur insofern noch enthalten, als sie für eine bestimmte Gasart allein abhängen von der elektrischen Spannung φ über eine mittlere freie Weglänge in Richtung des Feldes. In analoger Weise gilt

$$\alpha(x, \xi) = pA\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right)$$

und

$$\beta(x, \xi) = pB\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right),$$

wo für eine bestimmte Gasart die Funktionen

$$A\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right) \text{ und } B\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right)$$

den Gasdruck und den Plattenabstand nur insofern noch enthalten, als sie außer von den reduzierten Koordinaten $\frac{x}{s}$ und $\frac{\xi}{s}$ allein abhängen von der Potentialverteilung über die Gasstrecke ausgemessen mit der mittleren freien Weglänge als Streckeneinheit. Wird z. B. der Plattenabstand s auf $s' = \frac{1}{m} s$ reduziert, der Gasdruck aber auf $p' = mp$ erhöht, und stimmt das elektrische Potential im Punkte $x' = \frac{1}{m} x$ überein mit dem Potential bei x vor der Transformation,

so bleibt offenbar durch eine solche Transformation „die Potentialverteilung über die Gasstrecke ausgemessen mit der mittleren freien Weglänge als Streckeneinheit" völlig ungeändert. Bezeichnet man die so definierte Potentialverteilung symbolisch mit Φ, so hängen also bei einer bestimmten Gasart die Funktionen

$$A\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right) \text{ und } B\left(\frac{x}{s}, \frac{\xi}{s}\right)$$

außer von $\frac{x}{s}$ und $\frac{\xi}{s}$ allein noch ab von dieser Potentialverteilung Φ. Für ein bestimmtes Kathodenmaterial gilt sinngemäß übertragen dasselbe von der Funktion $\gamma(x)$.

Wenn man diese Tatsachen berücksichtigt, so läßt sich die Lösung der Integralgleichung (6) auf die zu Gleichung (4) entsprechende Form bringen

$$N(x) = \frac{N_0}{D\{ps, \Phi\}} F\left\{\frac{x}{s}, ps, \Phi\right\}. \qquad (7)$$

Daran sind $D\{ps, \Phi\}$ und $F\left\{\frac{x}{s}, ps, \Phi\right\}$ bei bekannter Kernfunktion durchaus angebbare Funktionen, die uns aber hier nicht näher interessieren. Es gilt also folgende Verallgemeinerung von Satz 1:

Ia: In der Gasstrecke zwischen zwei parallelen Platten im Abstand s sind bei einem beliebigen Gasdrucke p und auch bei inhomogener Feldverteilung die Ionen- und Elektronenströme in einem beliebigen Querschnitt x proportional dem aus der Kathode fremd ausgelösten Primärelektronenstrom N_0 und hängen außerdem, solange N_0 und der resultierende Strom i klein bleiben, Feldverzerrung durch Raumladungen und Verluste an Teilchen durch Rekombination und Diffusion also keine Rolle spielen, allein ab

1. von Gasart und Kathodenmaterial,
2. von der im Verhältniss des Plattenabstandes s reduzierten Koordinate x/s des betrachteten Querschnittes,
3. vom Produkte (ps) aus Gasdruck und Plattenabstand,
4. von der oben näher definierten Potentialverteilung Φ über die Gasstrecke.

Auch hier gilt analog wie bei homogenem Feld, daß mit wachsendem Φ der Nenner $D\{\cdots\}$ abnimmt und daß

$$D\{ps, \Phi\} = 0 \qquad (8)$$

die verallgemeinerte Bedingung für selbständige Entladung darstellt. Läßt man mit $D\{\cdots\}$ auch N_0 geeignet gegen Null konvergieren und bleiben trotz der endlichen Ströme wie oben dieselben drei Voraussetzungen bezüglich Verluste an Teilchen, Ionisierbarkeit des Gases und Feldverzerrung durch Raumladungen erfüllt, so kann offenbar dem selbständigen Gesamtstrom durch die Gasstrecke

$$i = \frac{N_0}{D\{ps, \Phi\}} F\{1, ps, \Phi\}$$

jeder beliebige endliche Wert erteilt werden und immer ist bei ihm die Verteilung der Ionen- und Elektronenströme bekannt und gegeben durch

$$N(x) = i \frac{F\left\{\frac{x}{s}, ps, \Phi\right\}}{F\{1, ps, \Phi\}}, \qquad (9)$$

entsprechend Formel (5) bei homogenem Feld. Es gilt daher der verallgemeinerte Satz:

IIa. Durch eine Gasstrecke zwischen zwei parallelen Platten im Abstand s wäre bei beliebigem Gasdrucke p und auch bei inhomogener Feldverteilung, die aber gerade die Bedingung (8) für selbständige Entladung erfüllt, jeder beliebige, endliche, selbständige Strom i möglich, falls er die obigen drei Voraussetzungen erfüllt.

Die Elektronen- und Ionenstromdichte in einem beliebigen Querschnitte x berechnet sich dann nach Gleichung (9), ist proportional diesem selbständigen Strome i, und hängt außerdem allein ab

1. von der Gasart, nicht aber vom Kathodenmaterial,
2. von der im Verhältnis des Plattenabstandes s reduzierten Koordinate x/s des betrachteten Querschnittes, und
3. vom Produkt (ps) aus Gasdruck und Plattenabstand, und der Potentialverteilung Φ, die aber vermöge der Bedingung (8) für selbständige Entladung mit (ps) verknüpft ist.

2. Bemerkung zu einer künftigen Berechnung der Strom-Spannungscharakteristik der Glimmentladung. Die Überlegungen des vorausgehenden Abschnittes erlauben eine Anwendung auf die einleitend erwähnten Charakteristiken der Glimmentladung. Bei gegebenem Gasdruck p und für einen bestimmten Punkt der Strom-Spannungscharakteristik $e(i)$ Fig. 1 bewirken die mit dem Stromdurchgang i verknüpften Raumladungen eine ganz bestimmte Potentialverteilung $\varphi(x)$ des Kathodengefälles e über die Breite s der Ionisationszone. Es stellte sich nun offenbar die Aufgabe, zu gegebenen Werten von i und p die Breite s, das Kathodengefälle e und seine Verteilung $\varphi(x)$ über s zu berechnen. Wenn auch vorläufig eine direkte Lösung dieses Problems nicht möglich scheint, so ist es doch ein-

fach, die Zusammenhänge, die man bei einer solchen Lösung berücksichtigen müßte, und die Schwierigkeiten, denen man begegnen würde, näher zu beleuchten. Es wird leicht sein, indem man sich z. B. auf Versuche stützt, zu einer bestimmten Stromdichte i Werte s_1 und e_1 für die Ionisationszonenbreite und das Kathodengefälle schätzungsweise anzunehmen, die bereits in der Nähe der wahren Werte s und e liegen. Auch darüber wird eine einigermaßen zutreffende Annahme möglich sein, wie beim Gefälle e_1, das Potential $\varphi_1(x)$ und damit die Feldstärke $\mathfrak{e}_1(x)$ sich über s_1 verteilen. Die Figur 3 gibt ein Beispiel für eine derartige Annahme s_1, e_1, $\varphi_1(x)$, $\mathfrak{e}_1(x)$. Zum Verlauf von $\mathfrak{e}_1(x)$ gehört eine bestimmte Verteilung $\varrho_1(x)$ der Raumladungsdichte, die ebenfalls im Bild eingetragen ist. In dem Gedankenexperiment, das nun folgt, sei es möglich, diese gedachte Feldverteilung $\mathfrak{e}_1(x)$ über s_1 aufrecht zu erhalten, was für Ströme auch durch die Gasstrecke fließen mögen. Mit anderen Worten, die Ströme, die wir fließen lassen, sollen keine zusätzlichen wahren Raumladungen hervorrufen, welche die einmal angenommenen Feldverhältnisse ändern könnten. Lösen wir nun durch ultraviolette Belichtung einen Fremdelektronenstrom N_0 aus der Kathode aus, so sind nach Formel (7) die Elektronen- und Ionenströme in jedem Querschnitt berechenbar. Die erste Frage, die jetzt interessiert, ist die nach dem Nenner $D\{\cdots\}$. Ist er Null oder von Null verschieden? Falls $D\{\cdots\}$ einen endlichen Wert hat, so wird es möglich sein, die angenommene Feldverteilung $\mathfrak{e}_1(x)$ und damit auch e_1, $\varphi_1(x)$, $\varrho_1(x)$ derart proportional zu verändern, daß die Entladebedingung (8) gerade erfüllt wird. Angenommen, das sei geschehen. Für einen kleinen selbständigen Strom ist dann die Verteilung der Ionen- und Elektronenströme über s_1 bestimmt durch Formel (9). Macht man diesen selbständigen Strom gleich dem vorgegebenen Glimmstrom i, so kann durch ihn vermöge von Effekten, wie mehrfache Stöße oder Anregung durch Temperatur, Strahlung usw. die Ionisierbarkeit des Gases in einer Weise verändert werden, daß $D\{\cdots\}$ nun nicht mehr verschwindet. Es ist aber ohne Zweifel möglich, die angenommene Feldverteilung $\mathfrak{e}_1(x)$ wiederum derart anzupassen, daß die Bedingung (8) für selbständige Entladung gerade bei Durchgang des vorgegebenen Glimmstromes i erfüllt wird. Nötig ist dazu, daß man kennt, in welcher Weise die Ionisierbarkeit des Gases vom Stromdurchgang abhängt und daß Verluste an Ladungsteilchen durch Rekombination und Diffusion keine Rolle spielen. Damit wäre folgendes erreicht: Wir haben jetzt eine Feldverteilung e_1, s_1, $\varphi_1(x)$, $\mathfrak{e}_1(x)$, $\varrho_1(x)$, welche schätzungsweise in der Nähe der wahren Lösung e, s, $\varphi(x)$, $\mathfrak{e}(x)$, $\varrho(x)$ liegt und welche durch die Gasstrecke eine selbständige Strömung zuläßt, die gerade mit dem vorgegebenen Glimmstrom i übereinstimmt, eine Feldverteilung, welche also gerade bei dem vorgegebenen Glimmstrom i die Bedingung für selbständige Entladung erfüllt. Nach Formel (9) können wir jetzt auch für den Strom i in jedem Querschnitt zwischen o und s_1 die Ionen- und Elektronenströme angeben.

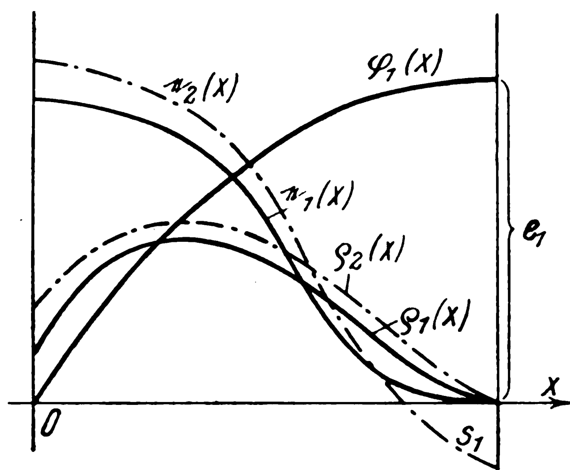


Fig. 3.

Ein zweiter Schritt besteht darin, daß man aus Formel (9) erstens den Primärelektronenstrom $N(0)$ und dann die pro Zeiteinheit bei x über dx neu erzeugten positiven und negativen Ladungen $\frac{dN(x)}{dx}dx = -\frac{dP(x)}{dx}dx$ entnimmt. Nach Voraussetzung haben alle diese neu in Wirkung tretenden Ladungen vernachlässigbar kleine Anfangsgeschwindigkeiten. Unter dem Einflusse des hypothetischen Feldes $\mathfrak{e}_1(x)$ werden die Elektronen $N(0)$ die Strecke o bis s_1, die Elektronen $\frac{dN(x)}{dx}dx$ die Strecke x bis s_1 und die positiven Ionen $-\frac{dP(x)}{dx}dx$ die Strecke x bis o durchfallen. Dabei erleiden die Teilchen Zusammenstöße mit den Gasmolekülen. Die Kräfte, die das Feld $\mathfrak{e}_1(x)$ auf die Ladung ausübt, sind bekannt. Wenn wir auch die mittleren Geschwindigkeitsverluste und Ablenkungen genau kennen würden, welche die Teilchen bei den Zusammenstößen erfahren, so wäre es ferner möglich, die Bahnen und die Bewegungen auf diesen zu berechnen, welche die Teilchen im Mittel ausführen. Damit wäre dann auch die wahre Raumladungsdichte $\varrho_2(x)$ gegeben, welche der Stromdurchgang i unter dem Einfluß des

Feldes $\mathfrak{e}_1(x)$ in Wirklichkeit zur Folge hätte. Diese Raumladungsdichte $\varrho_2(x)$ hätte zusammen mit der äußeren Spannung e_1 eine Feldverteilung $\mathfrak{e}_2(x)$ zur Folge, die im allgemeinen von der angenommenen, hypothetischen $\mathfrak{e}_1(x)$ abweichen wird. Die Lösung bestünde nun offenbar darin, diese zwei Feldverteilungen, oder was dasselbe ist, die ursprünglich angenommene Dichteverteilung $\varrho_1(x)$ mit der schließlich sich ergebenden $\varrho_2(x)$ zur Deckung zu bringen. Die Berechnung von e und s bei gegebenem i und p erscheint hier als ein Variationsproblem. Bei vorgegebenen und festgehaltenen Werten von i und p müssen also s_1, e_1 und $\varphi_1(x)$ derart gefunden werden, daß $\varrho_1(x)$ mit $\varrho_2(x)$ identisch wird. Dann und nur dann stimmen s_1, e_1 und $\varphi_1(x)$ mit den wahren Werten s, e und $\varphi(x)$ überein. Man wird die allgemeine Lösung des Problems oder auch nur den Existenzbeweis einer eindeutigen Lösung selbst dann schuldig bleiben müssen, wenn die beteiligten Elementarvorgänge genügend bekannt wären. Dagegen kommt klar zum Ausdruck, daß es *drei und nur drei verschiedene Gruppen von Gesetzen sind, die ineinandergreifen und die Lösung bestimmen:*

1. *die von den Ionisationsvorgängen abhängige Bedingung (8) für selbständige Entladung* $D\{ps,\Phi\} = 0$, *eine Verallgemeinerung der Townsendschen Bedingung für das Funkenpotential,*
2. *die mechanischen Gleichungen für Bewegung der Ionen und Elektronen in einem widerstehenden Gas und unter dem Einfluß eines gegebenen inhomogenen Feldes,*
3. *die Feldgleichungen der Elektrostatik.*

3. Zusammenhang zwischen Funkenpotential und Kathodengefälle der Glimmentladung. Da die Charakteristik $e(i)$ im normalen Kathodengefälle ein ausgeprägtes Minimum hat, von dem im allgemeinen angenommen wird, daß es nahe übereinstimmt mit dem Minimumfunkenpotential, da ferner nach allem, was darüber gemessen wurde, $e(i)$ sowohl für große, wie für kleine Ströme zu hohen Spannungswerten ansteigt, und da endlich die Breite $s(i)$ der Ionisationszone mit wachsender Stromdichte monoton abnimmt, so folgt aus den Versuchen, daß e sich mit s qualitativ gleich ändert, wie das Funkenpotential $V(s)$ mit variablem Plattenabstande s. Von seiten der Theorie ist es die Betrachtung des vorausgehenden Abschnittes, welche ohne weiteres schließen läßt, daß $e(s)$ mit $V(s)$ sogar identisch sein müßte, wenn nur die folgenden drei Voraussetzungen (entsprechend Abschnitt 1) erfüllt wären:

1. Innerhalb der Ionisationszone der Glimmentladung gehen keine Ladungsteilchen durch Rekombination und Diffusion verloren.
2. Die Ionisierbarkeit des Gases vor der Kathode der Glimmentladung ist unabhängig vom Stromdurchgang, d. h. Effekte wie mehrfache Stöße oder Anregung durch Temperatur, Strahlung usw. spielen keine Rolle.
3. Die Feldverteilung über die Ionisationszone ist homogen.

Es ist sehr wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher erwiesen, daß die Voraussetzungen 1 und 2 zutreffen. Die weiteren Überlegungen sollen sich denn auch auf diese Annahme stützen, deren Richtigkeit die Verhältnisse innerhalb der kathodischen Gebilde der Entladung in bemerkenswerter Weise unterscheiden würde von den Vorgängen in der positiven Säule. Im Gegensatz dazu kann die Voraussetzung (3) sicher nicht erfüllt sein, denn Messungen der Feldverteilung über den Dunkelraum[1]) zeigen, daß die Feldstärke stets an oder nahe an der Kathodenoberfläche ihren größten Wert hat, um von dort monoton abzunehmen, bis sie am Rande der Ionisationszone im negativen Glimmlicht nahezu den Wert Null erreicht. Die Betrachtung des vorangehenden Abschnittes führt daher zu demselben Ergebnis, wie die experimentellen Befunde. Die Charakteristik $e(s)$ wird einen bloß qualitativ gleichen Verlauf zeigen, wie das Funkenpotential $V(s)$.

Aus der Betrachtung des vorausgehenden Abschnittes läßt sich allerdings noch folgendes schließen: *Wenn die Voraussetzungen 1 und 2 erfüllt sind, so muß die Charakteristik* $e(s)$ *streng den gleichen Verlauf zeigen, wie das Funkenpotential an zwei Platten, zwischen denen irgendwie genau dieselbe Potentialverteilung hergestellt wird, wie sie bei der Glimmentladung über die Breite der Ionisationszone von selber sich einstellt.* Diese Bemerkung erlaubt nun wenigstens noch einige Schätzungen darüber anzustellen, in welcher Weise $e(s)$ und $V(s)$ voneinander abweichen. In der Fig. 4 sei I der wirkliche inhomogene Feldverlauf über s. Verglichen mit einem homogenen Felde bedeutet I eine Konzentration der Feldstärke nach der Kathodenoberfläche zu. Was das Funkenpotential anbetrifft, so wird I gegenüber einem homogenen Felde mit guter Annäherung eine gleiche Abweichung zeigen, wie das treppenförmig verlaufende Feld II, bei dem die Feldstärke zwischen 0 und s^* einen endlich großen, aber

1) W. Aston, Proc. Roy. Soc. **84**, 526, 1911; E. Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.

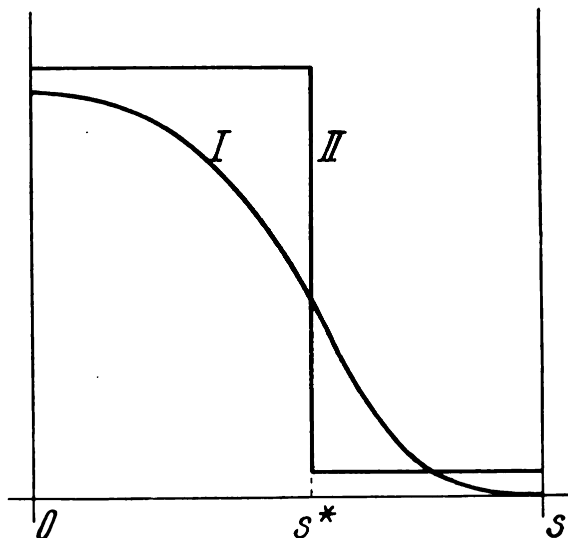


Fig. 4.

konstanten Wert haben möge, um dann zwischen s^* und s nahe Null zu bleiben. Für diesen Fall *II* läßt sich aber schätzungsweise angeben, in welcher Weise sein Funkenpotential $V_{II}(s)$ abweichen wird von $V(s)$.

Für Plattenabstände s, die groß sind gegenüber der freien Weglänge, wird $V_{II}(s)$ sich nicht ändern, wenn die Anodenplatte von s nach s^* vorgeschoben wird. Für große Breiten s der Ionisationszone gilt daher

$$e(s) = V_I(s) \sim V_{II}(s) = V(s^*).$$

Da für große Plattenabstände und $s^* < s$ auch $V(s^*) < V(s)$ ist, so muß für ganz kleine Glimmstromdichten, also in der Gegend unterhalb des normalen Kathodenfalls die Charakteristik $e(s)$ tiefer als die Charakteristik $V(s)$ des Funkenpotentials verlaufen (Fig. 5). Sobald die Plattenabstände s mit der freien Weglänge vergleichbar werden, so passieren Elektronen den Querschnitt s^* mit Geschwindigkeiten, die ausreichen, um im Raume zwischen s^* und s eine merkliche Ionisation hervorzurufen, die nicht übersehen werden darf. Die in diesem Raume gebildeten positiven Ionen wandern nämlich nach der Kathode, ionisieren im Gas zwischen s^* und o und ionisieren an der Kathodenplatte selbst. Sie haben also zur Folge, daß für abnehmende Werte von s vor und in der Gegend des Minimumfunkenpotentials die Charakteristik $V_{II}(s)$ unterhalb $V(s^*)$ verlaufen wird. *Man wird daher erwarten, daß der normale Kathodenfall in der Regel etwas niedriger gefunden wird, als das Minimumfunkenpotential.* Doch besteht ein Einfluß, auf den wir jetzt zu sprechen kommen, der diesem Sachverhalt wieder entgegenwirken kann.

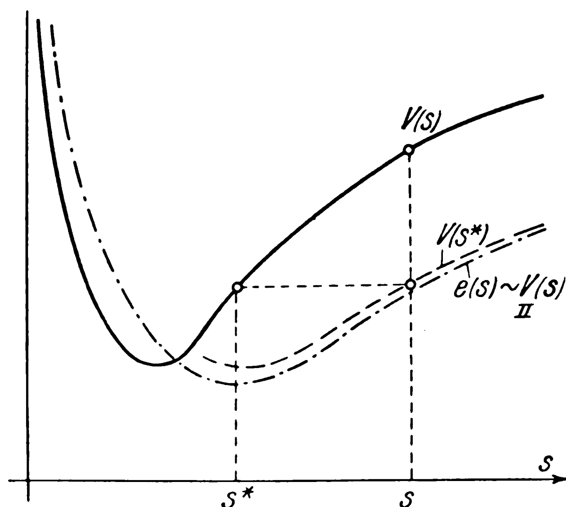


Fig. 5.

Für kleine Werte von s, d. h. gerade für den der Messung bequem zugänglichen ansteigenden Ast der Charakteristik $e(i)$ lassen sich entsprechende Aussagen nicht machen, und zwar aus folgendem Grunde: Durch die Konzentration des Feldes nach der Kathodenoberfläche zu erreichen die positiven Ionen, verglichen mit den Verhältnissen bei homogenem Felde, erst in größerer Nähe der Kathodenoberfläche höhere Geschwindigkeiten. Durch die inhomogene Feldverteilung nehmen also die wirksamen Zusammenstöße von positiven Ionen mit Gasmolekülen, d. h. die Zusammenstöße, welche Ionisation zur Folge haben, ab, während die wirksamen Zusammenstöße mit dem Kathodenmaterial zunehmen[1]). Man übersieht das am besten, wenn man den Grenzfall sich vorstellt, bei dem wesentlich das ganze Kathodengefälle in Form eines Kathodensprunges unmittelbar an der Kathodenoberfläche konzentriert sei, also der Fall $s^* \ll s$ und nahe Null. Die positiven Ionen würden dann im Gas keine Ionisation mehr hervorrufen und der ganze für selbständige Entladung unerläßliche Nachschub von Elektronen geschähe aus der Kathode allein. *Die inhomogene Feldverteilung bei Glimmentladung läßt daher den Einfluß des Kathodenmaterials stärker hervortreten als das beim Funkenpotential der Fall ist,* eine Tatsache die schon öfters experimentell festgestellt und ausgesprochen wurde. Es hängt nun offenbar ganz davon ab, wie die Ionisierung durch positive Ionen einerseits im Gase, anderseits am Kathodenmaterial

1) Bei dieser Argumentation ist vorausgesetzt, daß die Ionisierung durch positive Ionen vermöge ihrer Geschwindigkeit zustande kommt und mit letzterer wächst. Neuere noch unveröffentlichte Versuche von G. Hertz und Eindhoven lassen schließen, daß auch ganz langsame positive Ionen imstande sind Kathodenstrahlen auszulösen.

sich zueinander verhalten. Je nachdem wird das anormale Kathodengefälle auf dem ansteigenden Aste der Stromspannungscharakteristik oberhalb, in der Nähe oder unterhalb (wie z. B. bei Alkalimetallen zu erwarten) den der Breite s der Ionisationszone entsprechenden Funkenpotentialwerten verlaufen.

Dieser Einfluß ist es, der sich bis in die Gegend des normalen Kathodengefälles wird bemerkbar machen können. Bei Verhältnissen, wo die Elektronenauslösung aus dem Kathodenmaterial relativ zur Ionisierbarkeit des Gases schwer vor sich geht, ist denkbar, daß der normale Kathodenfall infolge davon nun doch höher liegt als das Minimumfunkenpotential.

4. Die freie und die behinderte Entladung. Bis jetzt haben wir nicht näher diskutiert, wie die Stromspannungscharakteristik $e(i)$ (Fig. 1) für Ströme unterhalb des Grenzpunktes G, bis zu dem Messungen möglich waren, verlaufen wird. Die Extrapolation des experimentell gefundenen Verlaufes und die im letzten Abschnitt diskutierten Zusammenhänge mit dem Funkenpotential lassen erwarten, daß mit abnehmendem Strome das Kathodengefälle e und die Breite s der Ionisationszone beide weiter zunehmen werden. Wenn die freie Ausbildung der kathodischen Gebilde nicht behindert werden soll, so wird es also nötig sein, die Anode um so weiter von der Kathode zu entfernen, je kleiner die Stromstärke ist. Geht man umgekehrt von einem sehr großen festgehaltenen Plattenabstand s_0 aus und steigert nach und nach die Spannung zwischen den Platten, so wird erst mit Erreichen des Funkenpotentials $V(s_0)$ ein selbständiger Strom i eintreten. Angenommen, daß es möglich wäre, i ganz allmählich vom Werte Null anwachsen zu lassen, so würden doch sofort positive Raumladungen in der Gasstrecke auftreten (wegen der vielmal größeren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den positiven Ionen), Raumladungen, welche das Feld in der Nähe der Kathode verstärken, in der Nähe der Anode aber schwächen müssen. Diese Konzentration des Feldes nach der Kathode zu wirkt aber bei dem gegenüber der Weglänge sehr großen Plattenabstand s_0 nach den Überlegungen des vorigen Abschnittes gleich wie eine Verringerung der Plattendistanz und diese Verringerung hat bei großen Plattenabständen, wie wir wissen, eine Abnahme der Entladespannung zur Folge. Mit dem allmählichen Anwachsen des Stromes i von Null geht also eine Abnahme der Entladespannung parallel: Die Charakteristik setzt bei $i = 0$ mit $V(s_0)$ ein und ist fallend. Mit wachsendem Strome i geht dieser Vorgang nun ohne Zweifel solange weiter, bis das Feld an der Anode derart geschwächt ist, daß in einer Zone, die der Anode anliegt, die Ionisation aufhört. Bei diesem Stromwerte löst sich die Ionisationszone, die bis da unabhängig vom Strome die Breite s_0 hatte, von der Anode ab und wird von nun an mit wachsender Stromstärke abnehmen bei gleichzeitiger Abnahme der Entladespannung, bis der Anschluß im Punkte G an das der Messung zugängliche Stück der Charakteristik $e(i)$ (Fig. 1) erreicht ist. Der Übergang von der *durch die Anodenplatte behinderten Entladung in die Entladung mit frei sich ausbildender kathodischer Ionisationszone* muß in der Charakteristik irgendwie, z. B. durch einen Knick, zum Ausdruck kommen. Den zwei Formen der Entladung wird nicht dieselbe Stromspannungscharakteristik entsprechen.

Was die Charakteristik $s(i)$ der freien Entladung anbetrifft, so werden wir nun zeigen, daß mit gegen Null abnehmendem Strome die Breite s gegen unendlich zunehmen muß, damit die immer schwächer werdenden Raumladungen imstande sind, das Feld auf den Raum zwischen der Kathode und der Grenze $x = s$ abzuschirmen. Das Gefälle $e(i)$ muß dann für $i = 0$ ebenfalls unendlich werden entsprechend dem Werte des Funkenpotentials für unendlich großen Plattenabstand s.

Wenn nämlich für $x = s$ die Feldstärke $\mathfrak{e}(x)$ verschwinden soll, so folgt durch partielle Integration für das Gefälle über s

$$e = \int_0^s \mathfrak{e}(x)\,dx = -\int_0^s x\,\frac{d\mathfrak{e}(x)}{dx}\,dx.$$

Da die Raumladungsdichte $\varrho(x) = -\dfrac{d\mathfrak{e}(x)}{dx}$ ist, so gilt auch

$$e = \int_0^s x\varrho(x)\,dx.$$

Führt man die neue Variable $u = \dfrac{x}{s}$ ein, so ergibt sich

$$\frac{e}{s^2} = \frac{\mathfrak{e}_m}{s} = \int_0^1 u\varrho(u)\,du.$$

Mit abnehmendem Strome nimmt auch die Raumladungsdichte ab und das Integral nähert sich dem Werte Null. Es gilt also

$$\lim_{i=0}\left(\frac{\mathfrak{e}_m}{s}\right) = 0. \qquad (10)$$

$\mathfrak{e}_m = \dfrac{e}{s}$ ist der Mittelwert des Feldes über s. Für homogene Feldverteilung ist bekannt, daß

die zum Funkenpotential gehörende Feldstärke mit wachsendem Plattenabstande abnimmt, sodaß für diesen Fall mit $i = 0$ sowohl s wie e über alle Grenzen wachsen würden. In Wirklichkeit handelt es sich aber hier um ein inhomogenes, durch die Raumladungen verzerrtes Feld, und für dieses muß erst noch bewiesen werden, daß $\frac{\mathfrak{e}_m}{s}$ für wachsendes s sich ebenfalls dem Werte Null nähert. Für Abstände, die im Vergleich zur freien Weglänge groß sind, bleibt die Differentialgleichung (1) in Kraft. Ihre Integration, im Falle, daß α und β als Funktionen der Feldstärke auch von x abhängen, liefert einen gegenüber (3) verallgemeinerten Ausdruck für $N(x)$. Aus ihm findet man als Entladebedingung

$$(1+\gamma)\left\{1-\int_0^s \beta e^{\int_x^s (\alpha-\beta)\,dx}\,dx\right\} = \gamma e^{\int_0^s (\alpha-\beta)\,dx}.$$

Setzt man $\frac{\alpha}{\beta} = k$, so wird das Integral

$$-\int_0^s \beta e^{\int_x^s (\alpha-\beta)\,dx}\,dx = \int_0^s \frac{1}{k-1}\, d\left\{e^{\int_x^s (\alpha-\beta)\,dx}\right\}$$

und dafür kann gesetzt werden

$$= \frac{1}{k_m - 1}\left\{1 - e^{\int_0^s (\alpha-\beta)\,dx}\right\},$$

wo k_m einen mittleren Wert des über 0 bis s allgemein veränderlichen Verhältnisses k bedeutet. Die Entladebedingung wird damit

$$\frac{(1+\gamma)k_m}{1-\gamma k_m} = e^{\int_0^s (\alpha-\beta)\,dx}.$$

Für Schlagweiten, die eine sehr große Zahl von Weglängen umfassen, stellen sich im Vakuum analoge Verhältnisse ein, wie sie für den Überschlag bei Atmosphärendruck die Regel sind. Für diese weiß man aber, daß die Spannung pro Weglänge klein ist gegenüber ihrem Werte in der Gegend des Minimumfunkenpotentials. Da nun α, β, γ bei gegebenem Drucke mit der Spannung pro Weglänge abnehmen, so versteht man, daß bei Atmosphärendruck der Faktor γ vernachlässigbar klein wird gegenüber eins, so daß also — was die Versuche ja auch ergeben — für die großen Schlagweiten der Einfluß des Kathodenmaterials völlig zurücktritt. Ferner erhält man bei Atmosphärendruck gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man von der Annahme ausgeht, es sei das Verhältnis $k = \frac{\alpha}{\beta}$ unabhängig von der Feldstärke $\mathfrak{e}$, was streng dann erfüllt ist, wenn die Gasstrecke keine Polaritätseffekte zeigt[1]).

In dem uns hier interessierenden Fall sehr großer Schlagweite in verdünnten Gasen wird man daher mit guter Annäherung dieselbe vereinfachte Entladebedingung wie bei Atmosphärendruck

$$k_m = e^{\int_0^s (\alpha-\beta)\,dx} \tag{11}$$

annehmen dürfen. Mit wachsender Schlagweite wird sich die inhomogene Feldverteilung über s qualitativ nicht ändern. Wie klein auch die selbständige Strömung i werde, die Feldstärke wird von ihrem größten Werte in der Nähe der Kathode bei $x = 0$ monoton abklingen bis zum Werte Null bei $x = s$. Analog wie k mit $\mathfrak{e}$ wird sich daher k_m mit der mittleren Feldstärke $\mathfrak{e}_m$ nur wenig ändern, während α und β mit ihr monoton abnehmen müssen. Damit folgt aus der Entladebedingung (11), daß $\mathfrak{e}_m = \frac{e}{s}$ sich mit wachsendem s dem Werte Null nähern muß. $\frac{e}{s^2} = \frac{\mathfrak{e}_m}{s}$ geht also dann und nur dann gegen Null — wie das nach Formel (10) der Fall sein muß bei nach Null konvergierendem i —, wenn s über alle Grenzen wächst. Damit ist gezeigt, daß die Charakteristiken $s(i)$ und $e(i)$ für $i = 0$ beide nach unendlich gehen müssen, wie es in Fig. 6 dargestellt ist.

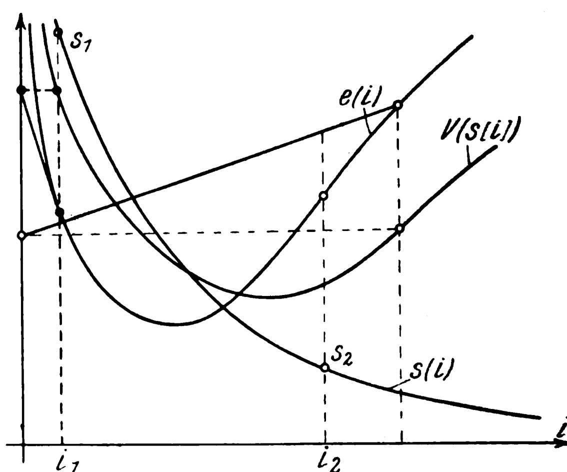


Fig. 6.

1) Vgl. Schumann, Die elektrische Durchbruchfeldstärke in Gasen. Springer, Berlin 1924. Schumann geht bei Rechnungen über Durchbruch in inhomogenen Feldern mit Erfolg stets von dieser Annahme aus.

Zu den Charakteristiken für behinderte Entladung lassen sich auch einige Überlegungen anstellen. $V(s)$ in der Figur sei das der Ionisationszonenbreite s entsprechende Funkenpotential. Nach den Ausführungen des vorausgehenden Abschnittes verläuft $V(s)$ für kleine Stromwerte bis in die Gegend des Minimumfunkenpotentials oberhalb des Kathodengefälles $e(s)$. Hält man die Anodenplatte im Abstande s_1 von der Kathode fest, so muß nach der Figur für Ströme $i < i_1$ die Charakteristik einer behinderten Entladung gelten, von der zwei Punkte bekannt sind. Sie beginnt nämlich im Punkte $i = i_1$ der freien Charakteristik und endet für $i = 0$ mit dem Werte des Funkenpotentials $V(s_1)$. Im übrigen ist ihr Verlauf unbekannt, und sie ist deshalb in der Figur als geradlinige Strecke eingezeichnet. In derselben Weise ergibt sich, von jedem anderen Punkte der freien Charakteristik aus, ein derartiges Stück einer behinderten Charakteristik, die stets bei $i = 0$ mit dem Werte des Funkenpotentials endet, welche der Breite der Ionisationszone im Ausgangspunkte entspricht. Der einen freien Charakteristik steht daher eine ganze Schar behinderter Charakteristiken gegenüber. Bereits die bloß geradlinig eingezogenen Charakteristiken geben Rechenschaft von der Beobachtung, die in der Einleitung zur Definition des Kathodengefälles diente. Nähert man bei festgehaltener Stromstärke, z. B. $i = i_2$ (siehe Figur), die Anode der Kathode, so erreicht bei einem Abstande s_2 die Spannung einen minimalen Wert e_2 und steigt bei weiterem Annähern der Anode rasch an. Der Zustandspunkt verschiebt sich auf der Ordinate bei $i = i_2$ zu immer höher verlaufenden behinderten Charakteristiken entsprechend der abnehmenden Plattendistanz.

Die experimentelle Aufnahme behinderter Charakteristiken wird Schwierigkeiten bieten. Bei kleinen Stromwerten verlaufen sie zu steil für stabile Meßpunkte, bei größeren Stromwerten geht die Entladung hauptsächlich vom Rand aus und kann die Verhältnisse im Innern der Gasstrecke stören. Mit zwei konzentrischen Zylinder- oder Kugelelektroden müßten am ehesten Messungen möglich sein.

5. Das Ähnlichkeitsgesetz. Bis jetzt wurde der Gasdruck unverändert festgehalten. Es fragt sich, wie die Verhältnisse, die in der Fig. 1 graphisch dargestellt sind, sich mit dem Drucke ändern. Skinner[1]) hat zuerst unter speziellen Annahmen über den Mechanismus in den kathodischen Gebilden der Glimmentladung nachgewiesen, daß die Schar der freien Stromspannungscharakteristiken $e(i)$ für alle möglichen Drucke p sich auf eine einzige Kurve $e\left(\frac{i}{p^2}\right)$ zurückführen läßt, wenn man die Spannung als Funktion der im Verhältnis $1/p^2$ reduzierten Stromdichte aufträgt. Holm[1]) behauptet die Gültigkeit desselben Ähnlichkeitsgesetzes, ohne sich spezielle Vorstellungen über den Mechanismus machen zu müssen. Es fragt sich, unter welchen Voraussetzungen man ein Ähnlichkeitsgesetz erwarten kann.

Wir gehen aus von irgendeiner freien oder behinderten Entladung beim Drucke p mit dem Kathodengefälle e, der Stromdichte i und der Breite s der Ionisationszone. Der Gasdruck werde nun erhöht auf $p' = mp$, die freie Weglänge reduziert sich also auf $\lambda' = \frac{1}{m}\lambda$. Im gleichen Verhältnis verkleinern wir auch die Breite s auf $s' = \frac{1}{m}s$, so daß die Anzahl der auf s entfallenden Weglängen sich nicht ändert. Wenn wir wieder annehmen, daß es möglich sei, die Feldverteilung willkürlich und unabhängig vom Stromdurchgang einzustellen und festzuhalten, so können wir dafür sorgen, daß im Querschnitt $x' = \frac{1}{m}x$ dasselbe Potential besteht, wie vor der Transformation im Querschnitte x. Es soll also für die Potentialverteilung gelten $\varphi'(x') = \varphi'\left(\frac{x}{m}\right) = \varphi(x)$. Das gesamte Spannungsgefälle über s' ist daher wie über s ungeändert gleich e. Wenn im Sinne der Voraussetzungen (1) und (2) von Abschnitt (1) keine Ladungsteilchen verloren gehen und die Ionisierbarkeit des Gases unabhängig vom Stromdurchgang ist, so muß die verallgemeinerte Entladebedingung (8) auch nach der Transformation erfüllt sein, denn durch die angegebene Transformation ändern sich weder $ps = p's'$, noch die Feldverteilung Φ über s bzw. s' bezogen auf die mittlere freie Weglänge λ bzw. λ' als Streckeneinheit. Die Verhältnisse nach der Transformation werden daher einem wirklichen Stromdurchgang durch die Gasstrecke entsprechen, sobald es möglich ist zu zeigen, daß die Potentialverteilung $\varphi'(x')$ vor der Kathode in gleicher Weise mit einer bestimmten Stromdichte i' und der von ihr hervorgebrachten Raumladungsdichte $\rho'(x')$ verträglich ist, wie i und das zugehörige $\rho(x)$ vor der Transformation mit ihrer Potentialverteilung $\varphi(x)$. Lassen wir probeweise einen Strom i' fließen, der aber

1) Skinner, Phys. Rev. 5, 483 u. 6, 158, 1915.

1) Holm, Phys. Zeitschr. 15, 289, 1914 u. 17, 402, 1916.

ganz unter dem Einflusse der festgehaltenen Potentialverteilung $\varphi'(x')$ diesen Feldverlauf in keiner Weise verzerren möge, so kann man von dieser Strömung i' behaupten, daß sie nach Formel (9) im Querschnitt x' einen Elektronen- bzw. Ionenstrom zur Folge hat, der sich zu i' gleich verhält, wie der Elektronen- bzw. Ionenstrom vor der Transformation im Querschnitte x zur Stromdichte i. Mit anderen Worten, die Stromverteilung im Querschnitte x' ist proportional i' und würde mit der Stromverteilung im Querschnitte x vor der Transformation übereinstimmen, falls $i' = i$ wäre. Ferner läßt sich von dieser Strömung i' sagen, daß die an ihr beteiligten Teilchen im Querschnitte x' genau dieselbe Geschwindigkeitsverteilung haben müssen, wie die entsprechenden am Strom i beteiligten Teilchen im Querschnitte x. Das folgt deswegen, weil durch die Transformation die Potentialdifferenzen über entsprechende Weglängen, welche von den Teilchen beschrieben werden, ungeändert bleiben. Die Bahnen der Teilchen transformieren sich daher im Verhältnis $1/m$ ähnlich und die Geschwindigkeitsverteilung längs jeder Bahn bleibt durch die Transformation ungeändert, vorausgesetzt allerdings, daß im einen, wie im andern Falle die Zusammenstöße der geladenen Teilchen mit den Gasmolekülen gleich verlaufen, was wir annehmen wollen und was so lange der Fall sein wird, als die für die Zusammenstöße verantwortlichen Wirkungsradien der Gas- und Ladungsteilchen gegenüber den Weglängen vernachlässigbar klein sind. Wenn nun in entsprechenden Querschnitten x und x' die Teilchengeschwindigkeiten gleich sind und die Teilchenströme sich verhalten, wie die Gesamtstromdichten i zu i', so müssen offenbar auch die Raumladungsdichten $\varrho(x)$ und $\varrho'(x')$ in diesen Querschnitten zueinander stehen wie i zu i'. Da nun nach Elektrostatik $\varrho = -\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}$ sein muß, und wegen $\varphi'\left(\frac{x}{m}\right) = \varphi(x)$ die Relation besteht

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = m^2 \frac{d^2\varphi'(x')}{dx^2},$$

so ist auch $\frac{\varrho}{m^2} = -\frac{d^2\varphi'(x')}{dx^2}$. Stellt man weiter die Stromdichte i' derart ein, daß wegen $\frac{i}{i'} = \frac{\varrho(x)}{\varrho'(x')}$ die Raumladungsdichte $\varrho'(x')$ gerade gleich $\frac{1}{m^2}\varrho(x)$ wird, was der Fall ist für $\frac{i}{i'} = m^2$, so ist damit auch der Beziehung $\varrho' = -\frac{d^2\varphi'(x')}{dx^2}$ Genüge getan, d. h. die durch die Stromdichte i' erzeugten Raumladungen haben die Feldverteilung zur Folge, die sich gerade mit der transformierten $\varphi'(x)$ deckt. Die transformierte Feldverteilung $\varphi'(x)$ entspricht daher beim Gasdrucke $p' = mp$ einem wirklichen Stromdurchgang durch die Gasstrecke mit der Dichte $i' = \left(\frac{p'}{p}\right)^2 i$. Es folgt also:

Das Kathodengefälle e einer freien Glimmentladung, seine Verteilung $\varphi\left(\frac{x}{s}\right)$ *über die Breite s der Ionisationszone und das Produkt (ps) aus Gasdruck p und s hängen bei beliebigen Werten der Stromdichte i und des Gasdruckes p für eine bestimmte Gasart und ein bestimmtes Kathodenmaterial allein ab von* $\frac{i}{p^2}$, *der Stromdichte dividiert durch das Quadrat des Gasdruckes. Das Kathodengefälle e einer behinderten Glimmentladung und seine Verteilung über den Plattenabstand s hängen bei einer bestimmten Gasart und bestimmtem Kathodenmaterial außer vom Produkte ps ebenfalls allein ab von* $\frac{i}{p^2}$.

Da für $i = 0$ das Kathodengefälle der behinderten Entladung mit dem Funkenpotential $V(ps)$ identisch ist, so enthält der zweite Teil des Satzes das Paschensche Gesetz als Spezialfall. Der Satz gilt natürlich nur für ebene Elektroden und im übrigen unter folgenden Voraussetzungen:

1. In der Gasstrecke spielen Diffusion und Rekombination keine Rolle;
2. die Ionisierbarkeit des Gases ist unabhängig vom Stromdurchgang;
3. die Wirkungsradien der Gas- und Ladungsteilchen sind gegenüber der mittleren freien Weglänge vernachlässigbar klein.

Als ein Spezialfall ergibt sich die oft behauptete Tatsache der Unabhängigkeit des normalen Kathodenfalles vom Druck, die irrtümlicherweise der Annahme Vorschub leistete, es handle sich beim normalen Kathodenfall um einen ausgezeichneten Punkt der Charakteristik, um eine für das Kathodenmaterial in besonderer Weise charakteristische Größe.

6. Schlußfolgerungen. Es scheint mir richtig, in dieser Arbeit auf die große Zahl der in der Literatur bekannt gewordenen Theorien, Ansichten und Tatsachen nicht näher eingegangen zu sein, als es dem Zwecke, die hier vorgetragene Auffassung möglichst einheitlich zur Darstellung zu bringen, dienlich sein konnte. Das empfahl sich insbesondere auch deswegen,

weil es neuere, zusammenfassende Berichte gibt, die erschöpfend über das Gebiet orientieren[1]). Die Arbeiten von Ragnar Holm indessen stehen der vorliegenden im Thema so nahe, daß sie nicht unerwähnt bleiben dürfen. Wenn ich mich auch seinen Argumentationen nicht immer und nicht vorbehaltlos anschließen kann, so glaube ich doch, daß die hier in Anwendung gekommene Betrachtungsweise unter anderm als ein Versuch gelten kann, Vorstellungen, die zuerst von Holm[2]) geäußert wurden, präziser zu formulieren und in einigen Punkten zu fördern.

Was die experimentelle Prüfung anbetrifft, so halte ich im Interesse einer konsequenten Weiterführung des Problems der Glimmentladung eine Abklärung der folgenden Fragen für besonders wünschenswert.

1. Mit welcher Genauigkeit gelten die Ähnlichkeitsgesetze? Diese Frage verdient deswegen an erster Stelle genannt zu werden, weil ihre Beantwortung zugleich Aufschluß darüber geben würde, ob in den kathodischen Gebilden der Glimmentladung die Ionisierbarkeit des Gases von der Stromdichte abhängt oder ob vielmehr im Gegensatz zu den Verhältnissen in der positiven Säule und in Übereinstimmung mit den vereinfachenden Annahmen, die wir hier gemacht haben, Effekte wie Rekombination und Diffusion oder Anregung durch mehrfache Stöße, durch Strahlung, Temperatur usw., welche alle die zu Ähnlichkeitsgesetzen führende Transformierbarkeit mit dem Druck ausschließen würden, keine Rolle spielen. Es müßten das Kathodengefälle $e(i)$ und die Breite $s(i)$ der Ionisationszone in Abhängigkeit von Stromdichte i und Gasdruck p gemessen werden, und zwar natürlich an einer Röhre mit gekühlter aus Schutzring und Elektrode bestehender Kathode und einer leicht und exakt parallel dazu verschiebbaren Anodenplatte. Die Konstruktion sollte den Erfahrungen über Lichtbogenzündungen Rechnung tragen, so daß Messungen bis zu höheren Spannungen möglich wären. Die Entladung selber kann Änderungen in der Gaszusammensetzung oder in der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche zur Folge haben, welche die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigen. Solche Abweichungen werden sich aber erst dann rein zeigen und eventuell vermeiden lassen, wenn alle andern Quellen von Störungen wie Deformation des Feldes durch Wandladungen, Inhomogenität der Gasdichte durch Erwärmungen ausgeschaltet sind.

2. In zweiter Linie wird es sich darum handeln, die Existenz des hier angenommenen fallenden Astes der $e(i)$ Charakteristik für Stromwerte unterhalb des normalen Kathodenfalls durch besondere Schaltungen, die stabile Meßpunkte zulassen, sicher zu stellen. Eine spätere Mitteilung wird demnächst eine solche Schaltung behandeln.

3. Nachweis der behinderten Entladung und Aufnahme einer zugehörenden Charakteristik und ihres Übergangs in diejenige der freien Entladung.

4. Der Vergleich der mit der Prüfung der Ähnlichkeitsgesetze zugleich festgestellten Abhängigkeit des Kathodengefälles $e(ps)$ vom Produkte ps mit dem Verlauf des Funkenpotentials $V(ps)$. Dabei würde sich zeigen, ob die qualitativen Beziehungen erfüllt sind, die man für verschiedene Kathodenmaterialien erwarten kann.

(Eingegangen 10. Juli 1925.)

1) Gehlhoff, Grätzsches Handb. d. Elektr. u. d. Magn. **3** (1923); Seeliger, Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. Stücklen, Phys. Zeitschr.

2) Holm, Zur Theorie des Glimmstromes. Phys. Zeitschr. **15**, 241, 289, 782, 1914; **16**, 20, 70, 1915; **17**, 402, 1916; **19**, 548, 1918; **21**, 296, 1920.

Über die Zündspannung der Glimmentladung, zugleich Bemerkungen zu H. Geffckens Arbeit: „Zündspannung und Stabilität der Glimmentladung“ [1]).

Von Giorgio Valle.

1. Zu den von H. Geffcken unter Verwendung einer sinnreichen Methode erzielten Ergebnissen möchte ich folgendes bemerken: H. Geffcken findet eine ausgesprochene Abhängigkeit der Zündspannung einer diskontinuierlichen Glimmentladung von der Frequenz und von dem Werte der parallel geschalteten Kapazität. Es handelt sich hauptsächlich um eine die Zündspannung erniedrigende Wirkung, welche H. Geffcken auf den Einfluß der von den vorhergehenden Partialentladungen herrührenden Restionisation zurückführen will. Diesbezüglich möchte ich erwähnen, daß ich schon im Jahre 1912[2]) bei diskontinuierlichen Entladungen eine besondere Erscheinung entdeckt habe, welche das Einsetzen des genannten Einflusses charakterisiert. Beim Erreichen eines bestimmten Zustandes geht nämlich die diskontinuierliche Entladung plötzlich in eine neue, ebenfalls diskontinuierliche Form über, welche eine sehr hohe Frequenz anzeigt und äußerlich mit einer kontinuierlichen Entladung leicht verwechselt werden kann (diskontinuierliche Entladung zweiter Art).

1) H. Geffcken, Physik. Zeitschr. **26**, 241, 1925.

2) G. Valle, Sitzungsber. Akad. Wien, Kl. IIa, **121**, 63, 1912.

Diese Form der Entladung setzt in dem Momente ein, wo, infolge einer Verminderung des Widerstandes oder der Kapazität, die Dauer des Zeitintervalles zwischen zwei aufeinanderfolgenden Partialentladungen (Ladungsperiode) kleiner wird als die Dauer der von einer Partialentladung bewirkten besonderen Ionisierung der Gasstrecke (Nachwirkungszeit[1]). Es steht damit in enger Beziehung das charakteristische Auftreten eines scharf begrenzten dunklen Raumes etwa in der Mitte der ungeschichteten positiven Säule. Diese Erscheinung hat mir sogar ermöglicht, den einer jeden Partialentladung folgenden sehr raschen Entionisierungsprozeß photographisch zu verfolgen[2], sowie den auf denselben von einer Temperaturerhöhung der Gasstrecke ausgeübten Einfluß zu untersuchen[3].

Für die zum Erreichen der Entionisierung nötigen Zeit (Dauer der Restionisation, Nachwirkungszeit) ergaben sich dabei Werte von der Größenordnung 10^{-3} sec; wie sie auch von Rumpf[4]) und, nach einer Angabe von R. Seeliger[5]), insbesondere von Klahre auf indirektem Wege gefunden wurden. Eine Erniedrigung der Zündspannung infolge der, von einer jeden Partialentladung hinterlassenen und rasch verschwindenden Restionisation kann folglich nur bei diskontinuierlichen Entladungen zweiter Art beobachtet werden. Ich habe auch tatsächlich diese Abhängigkeit nicht nur theoretisch vorausgesagt, sondern auch experimentell nachgewiesen[6]).

Bei diskontinuierlichen Entladungen erster Art, also in dem von H. Geffcken und auch von E. Mauz und R. Seeliger[7]) untersuchten Gebiete niedriger Frequenz (bis etwa zu 10^3 sec^{-1}) dürfte indessen die Zündspannung der Theorie nach von der Frequenz und der Kapazität ganz unabhängig sein. Wenn das nicht der Fall ist, wie es die erwähnten Autoren gezeigt haben, so muß diese Tatsache ausschließlich von jener quasistationären Einstellung der Verhältnisse in der Gasstrecke und an den Elektroden herrühren, welche R. Seeliger[1]) in einer besonderen Arbeit eingehend untersucht hat. Daß die bei hoher Stromstärke quasistationär sich einstellende höhere Gesamtionisierung der Gasstrecke dabei mitwirke, ist selbstverständlich. Eine spezifische Nachwirkung der einzelnen Partialentladungen muß indessen als Ursache der Erscheinung ganz ausgeschlossen werden. Diese Wirkung setzt erst dort ein, wo die genannten Autoren die Aufnahme der Zündcharakteristik abgebrochen haben.

2. H. Geffcken macht nun die Annahme, daß die dem „anomalen Reißpunkte" folgende Brenncharakteristik auch in ihrem anfänglich „fallenden" Teile einer wirklich kontinuierlichen Entladung entspreche. Ich möchte zuerst erwähnen, daß der Übergang zur kontinuierlichen Entladung, wie ich durch Versuche nachgewiesen habe[2]), immer stetig, wenn auch äußerst rasch erfolgt. Der Übergang von der diskontinuierlichen Entladung erster Art zu der diskontinuierlichen Entladung zweiter Art erfolgt dagegen sprungweise. Diesem letzten Übergange soll meines Erachtens nach der „anomale Reißpunkt" von Geffcken entsprechen. Der „normale Reißpunkt" darf dagegen als Übergangspunkt zur wirklich kontinuierlichen Entladung betrachtet werden.

H. Geffcken findet nämlich, daß die „Reißstromstärke" mit der parallel geschalteten Kapazität zunimmt; eine solche Abhängigkeit ist für den Übergang zur Entladung zweiter Art aus leicht zu erklärenden Gründen charakteristisch. Beim Übergang zur wirklich kontinuierlichen Entladung ist indessen die Stromstärke entweder (wie die elementare Theorie es verlangt) von der Kapazität ganz unabhängig oder sie nimmt mit abnehmender Kapazität bedeutend zu[3]). Letzteres erfolgt beim Übergange der Entladung zweiter Art in die kontinuierliche Entladung. Die nach dem „anomalen Reißpunkte" aufgenommene Brenncharakteristik ist andererseits durchaus „fallend"; eine solche „Stromspannungskurve"[4]) stellt ebenfalls eine eigentümliche

1) G. Valle, Sitzungsber. Akad. Wien, Kl. IIa, **123**, 1753, 1914.
2) G. Valle, Nuovo Cim. (VI), **23**, 343, 1922.
3) G. Valle, Nuovo Cim. (VI), **25**, 87, 1923.
4) E. Rumpf, Ann. d. Phys. **66**, 50, 1921. Rumpf bestimmt eigentlich die Halbwertzeit.
5) R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **20**, 372, 1924.
6) G. Valle, Nuovo Cim. (VI), **23**, 387, 1922. Es wurde dabei eine dynamische Methode zur Bestimmung der Zündspannung verwendet; diese letzte wurde nämlich mit der (veränderlichen) elektromotorischen Kraft der Hochspannungsbatterie identifiziert, welche eben noch eine Entladung bestimmter Frequenz dauernd zu erhalten imstande war.
7) E. Mauz u. R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **26**, 47, 1925.

1) R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **20**, 353, 1924.
2) G. Valle, Sitzungsber. Akad. Wien, Kl. IIa, **123**, 1753, 1914.
3) G. Valle, Sitzungsber. Akad. Wien, Kl. IIa, **127**, 1355, 1918; Nuovo Cim. (VI), **18**, 165, 1919; **18**, 256, 1919.
4) Einer bei diskontinuierlichen Entladungen aufgenommenen Stromspannungskurve kann nämlich nie die Bedeutung einer charakteristischen Kurve beigelegt werden. Man vergleiche diesbezüglich die oben zitierten Arbeiten und E. Dubois, Annales de Physique **20**, 153, 1923, welcher, offenbar in Unkenntnis meiner Arbeiten, vieles von dem wiederholt, was ich schon 1918 in bezug auf die Bedeutung der Stromspannungskurven veröffentlicht habe.

Eigenschaft der diskontinuierlichen selbständigen Glimmentladung dar[1]). Das „normale", bei niedriger Frequenz sich einstellende „Reißen" führt dagegen stets zu dem „Knie", d. h. zum Anfangspunkte der „steigenden" Charakteristik, welche allein einer wirklich kontinuierlichen Entladung angehören kann. Beim „normalen Reißen" ist die „Reißstromstärke" von der Kapazität unabhängig.

In dem Gebiete zwischen dem „Reißpunkte" der Zündcharakteristik und dem „Kniepunkte" der Brenncharakteristik kann also die von Geffcken untersuchte Entladung nur als eine diskontinuierliche Entladung zweiter Art angesehen werden. In diesem Gebiete hätte die weitere Aufnahme der Zündcharakteristik die eigentliche Wirkung der Restionisation auf die Zündspannung erst ergeben. Diese Wirkung muß offenbar, wie auch Mauz und Seeliger zugeben, bei steigender Frequenz die Zündspannung bis zur theoretischen Minimalspannung herabsetzen. Eine weitere Begründung meiner Meinung ergibt sich nämlich aus der Tatsache, daß die „Reißzündspannung" stets bedeutend größer ist als die erwähnte Minimalspannung. In den von Mauz und Seeliger aufgenommenen Zündkurven scheint mir ebenfalls die Grenze angenähert eher bei der statischen Anfangsspannung als bei der Minimalspannung sich zu befinden. Das würde auch den Ergebnissen der elementaren Theorie entsprechen, welche die Hysteresis nicht berücksichtigt und infolgedessen zu einer der theoretischen Anfangsspannung gleichen, im ganzen Gebiete der diskontinuierlichen Entladung 1. Art konstanten Zündspannung führt. Die beobachteten Abweichungen von dieser Konstanz sind selbstverständlich als Hysteresiswirkungen im Sinne Seeligers anzusehen.

3. Ich möchte zuletzt bemerken, daß ich, um die besonderen Eigenschaften einer Entladungsröhre, trotz der Kompliziertheit der Vorgänge zu charakterisieren, im Jahre 1918[2]) den Vorschlag machte, zwei Kurven für jede Röhre zu bestimmen und anzugeben: die „statische Charakteristik" (welche nur bei streng kontinuierlicher Entladung aufgenommen werden darf) und die „kritische Kurve", welche die momentane Stromstärke mit dem entsprechenden Werte der Spannung verbindet, bei welcher die Stoßionisation, je nach der Richtung des Vorganges, eben einsetzen kann oder aufhören muß (Zündspannung = Löschspannung[1])). Man erreicht dadurch eine Darstellung sämtlicher Entladungsvorgänge, welche, im Gegenteil zu der, gewissermaßen analogen, für quasistatische Prozesse gedachten Darstellung von R. Seeliger[2]), auch für rasche Veränderungen verwendbar ist und insbesondere den Einfluß der Restionisation versinnlicht[3]). Diese Darstellungsmethode dürfte wohl auch zur besseren Charakterisierung der heute von vielen Fabriken konstruierten Glimmlampen Verwendung finden.

1) G. Valle, Sulla relazione esistente fra i vari fenomeni delle scariche elettriche, che si manifestano a differenti pressioni. Trieste, 1922, p. 15.

2) G. Valle, a. a. O.

1) Man vergleiche in bezug auf diese Identifizierung der Zündspannung mit der demselben Werte der momentanen Stromstärke entsprechenden Löschspannung die Arbeit Geffckens auf S. 250 und meine Anmerkung auf S. 234 der Arbeit im Nuovo Cim. (VI), **18**, 1919.

2) R. Seeliger, a. a. O.

3) G. Valle, Nuovo Cim. (VI), **18**, 2. u. 3. Teil, 1919.

Turin, Physikalisches Institut der Universität, 22. Juni 1925.

(Eingegangen 25. Juni 1925.)

Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Boris Iliin.

Das Problem energetischer Wechselwirkungen zwischen sich berührenden Phasen wird von vielen Autoren untersucht und besonders hat Gibbs gezeigt, wie die Größe der Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen von den Zustandsparametern dieser Phasen abhängt.

Im speziellen Falle der Oberflächenspannung haben wir für verdünnte Phasen die bekannte Gibbs-Gleichung[1])

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma, \qquad (1)$$

wo σ die Oberflächenspannung, c die Konzentration, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und Γ die Konzentrationsänderung an der Oberfläche sind.

Haben wir z. B. eine Lösung eines oberflächenaktiven Stoffes, so nimmt die Oberflächenspannung dieser Lösung mit der Zunahme ihrer Konzentration ab und diese Abnahme der Oberflächenspannung ist nach der Gibbs-Formel der relativen Stoffverdichtung (Adsorption) $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)$ proportional.

Wenn wir nach Langmuir[2]) Γ durch die

1) Thermod. Studien 1892, S. 277.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.

Konzentration c ausdrücken, so erhalten wir das Integral der Gleichung (1):

$$\sigma(c) = \sigma(o) - b\log_{10}(ac + 1), \tag{2}$$

d. h. die Gleichung von Szyszkowski, welche eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung $\sigma(c)$ von der Lösungskonzentration c vorstellt.

Diese Gleichung[1]) wird durch die experimentell beobachtete Abnahme der Oberflächenspannung (Oberflächenenergie) an der Grenze von Lösung und Gas bestätigt.

Nach den Untersuchungen von Iredale[2]) drücken dieselben Gleichungen (1) und (2) die Abnahme der Oberflächenspannung auch an der Grenze von Hg und Dampf (Benzol, Alkohol u. a.) mit der Zunahme des Dampfdruckes aus.

Auf diese Weise sind die Gleichungen von Gibbs und Szyszkowski für die Abnahme der Oberflächenspannung sowohl an der Lösungsgrenze, wie auch an der Flüssigkeitsdampfgrenze gleich anwendbar, d. h. es ist durchaus gleichgültig, woher der aktive Stoff in die Grenzschicht gelangt, aus einer flüssigen Phase (für den Fall Lösung—Gas) oder aus einer gasförmigen Phase (für den Fall Flüssigkeit—Dampf).

Die oben gegebenen Resultate führen ganz natürlich zur Erweiterung des Anwendbarkeitsgebietes der Gleichungen von Gibbs und Szyszkowski auf alle möglichen Fälle einer Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener sich berührender Phasen.

Vorliegende Arbeit bezweckt erstens zu zeigen, daß auch die Oberflächenspannung $\sigma(c)$ an der Trennungsgrenze fester Körper — Gas in der Abhängigkeit vom Gasdrucke c durch dieselben Gleichungen (1) und (2) reguliert wird (und dabei erscheint dieses als Folge der früher von mir gegebenen Adsorptionsgesetze), und zweitens, wie sich die energetischen Verhältnisse an der Grenze einer Phasentrennung in der Abhängigkeit von der Oberflächenspannungsgröße jeder einzelnen Phase (hinsichtlich des Vakuums) zusammenfügen.

Theoretisches.

Die Formel von Szyszkowski stellt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ von der Konzentration c vor. Unter Benutzung der Gibbs-Gleichung ist es unschwer, eine theoretische Abhängigkeit von σ von der Adsorptionskapazität Γ (die Menge eines adsorbierten Gases oder Dampfes) festzustellen. Dazu benutzen wir die von uns[1]) abgeleitete Gleichung für die Adsorptionsisotherme:

$$\Gamma = \Gamma_m(1 - e^{-\omega c}), \tag{3}$$

wo Γ die Adsorptionskapazität, Γ_m ihr Maximalwert, ω eine Konstante sind.

Ist ω klein, so entwickeln wir $1 - e^{-\omega c}$ in eine Reihe und erhalten in der ersten Annäherung:

$$\Gamma = \Gamma_m \omega c \tag{4}$$

und

$$dc = \frac{d\Gamma}{\Gamma_m \omega}. \tag{5}$$

Die Einstellung von (4) und (5) in die Gibbs-Gleichung gibt uns:

$$-d\sigma = RT d\Gamma$$

oder nach Integration:

$$\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma, \tag{6}$$

d. h. wenn ω klein ist, so ändert sich die Oberflächenspannungsabnahme $\sigma_0 - \sigma$ proportional der Adsorptionskapazität Γ.

In der zweiten Annäherung ist:

$$\Gamma = \Gamma_m \omega c + \Gamma_m \frac{\omega^2 c^2}{2} \tag{7}$$

und die Einstellung von (7) in die Gibbs-Gleichung gibt:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m}{RT}\left(\sqrt{\frac{2\Gamma}{\Gamma_m} + 1} - \frac{2\Gamma}{\Gamma_m} - 1\right)\frac{d\sigma}{d\Gamma} \tag{8}$$

oder nach Integration:

$$\sigma_0 - \sigma = RT\left\{\Gamma + \Gamma_m\sqrt{\frac{2\Gamma}{\Gamma_m} + 1} - \Gamma_m\right\}. \tag{9}$$

Die letzte Beziehung ist, wenn ω klein ist, nahe der einfachen Proportionalität mit Γ.

Experimentelle Bestätigungen.

Die Oberflächenspannung eines festen Körpers σ läßt sich wie bekannt nicht unmittelbar messen, sondern wie wir schon gezeigt haben[2]), ist $\sigma(c)$ bei einem festen Körper mit der Adsorptionswärme Q eines gegebenen Gases durch folgende einfache Beziehung verbunden:

$$\sigma(o) = \sigma(c) + \frac{Q}{S_0},$$

wo $\sigma(o)$ und $\sigma(c)$ die entsprechenden Oberflächenspannungen eines festen Körpers im Vakuum und in einem gegebenen Gase bei einem Drucke C sind; S_0 die Oberfläche bei der Adsorption von 1 Mol Gas.

Zur Prüfung der Formel von Szyszkowski:

$$Q = b\log_{10}(ac + 1) \tag{2'}$$

1) Szyszkowski, Zeitschr f. phys. Chem. 64, 385, 1908; Langmuir, l. c.; Rehbinder, Zeitschr. f. phys. Chem. 111, 447, 1924.
2) T. Iredale, Phil. Mag. 48, 187, 1924; 49, 603, 1925.

1) Iliin, Zeitschr. f. phys. Chem. 107, 145, 1923.
2) Iliin, Zeitschr. f. phys. Chem. (im Druck).

an einem System „fester Körper, Gas oder Dampf" wurden die experimentellen Daten von A. Titoff[1]) und A. Lamb u. A. Coolidge[2]) über die Bestimmung der Adsorptionswärmen benutzt. Die unten angeführten Tabellen I, II, III, IV und Fig. 1 u. 2 zeigen uns, daß der Verlauf von Q in der Abhängigkeit von C dem theoretischen Gesetz (2′) unterliegt. Es ist zu bemerken, daß die Arbeit von A. Lamb und A. Coolidge vorzügliche Daten über die Adsorptionswärme Q in ihrer Abhängigkeit von der Gaskonzentration im Adsorbens, aber nicht im äußeren Raum gibt; auch die Daten über die Abhängigkeit Q von C sind unvollständig.

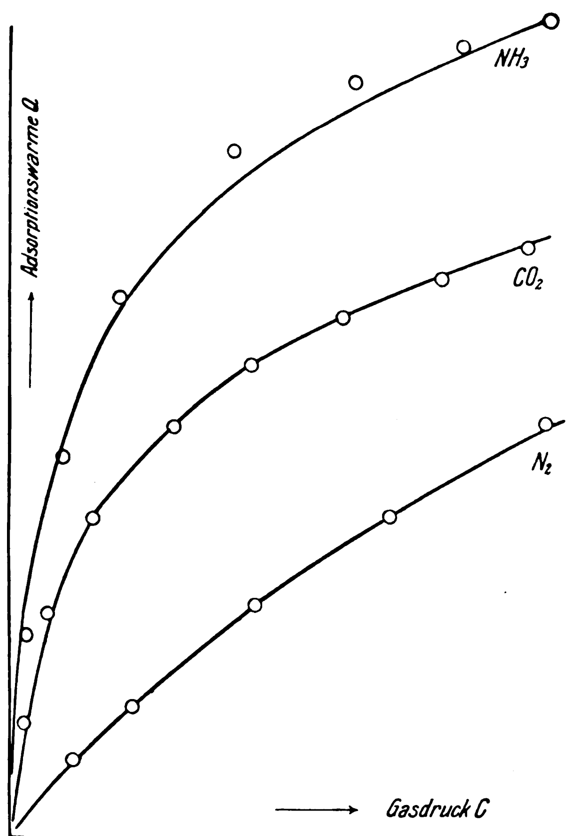


Fig. 1.

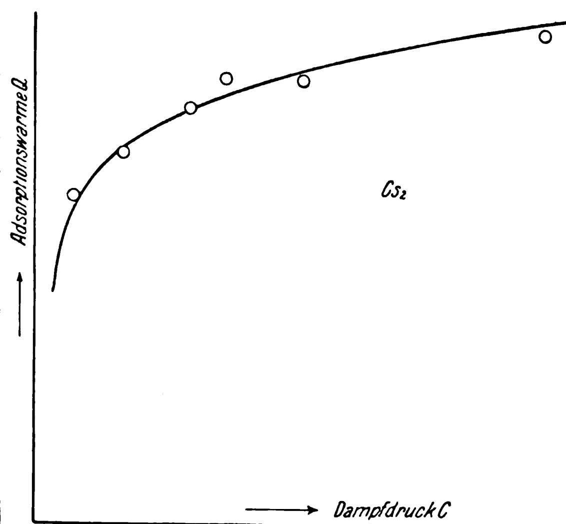


Fig. 2.

Tabelle I.

N_2 nach den Daten von A. Titoff (IX, S. 39).

$$Q_{\text{ber.}} = 71 \log_{10} (0{,}02\, c + 1).$$

Gasdruck C in cm Hg	9,1	17,7	34,4	53,1	74,7
Adsorptionswärme $Q_{\text{ber.}}$ in cal ...	5,2	9,4	16,2	22,3	28,2
Adsorptionswärme $Q_{\text{exper.}}$ in cal..	5,4	9,2	16,2	22,3	28,9

Tabelle II.

CO_2 nach den Daten von A. Titoff (XVII, S. 47).

$$Q_{\text{ber.}} = 57{,}1 \log_{10} (0{,}5\, c + 1).$$

Gasdruck C in cm Hg	1,9	5,5	12,2	22,9	33,8	47,1	60,6	73,1
Adsorptionswärme $Q_{\text{ber.}}$ in cal ...	38,1	75,5	111,9	144,0	164,7	182,7	196,6	207,0
Adsorptionswärme $Q_{\text{exper.}}$ in cal .	39,5	76,0	110,5	143,2	164,7	181,9	196,2	206,7

Tabelle III.

NH_3 nach den Daten von A. Titoff (XXII, S. 52).

$$Q_{\text{ber.}} = 100 \log_{10} (1 \cdot c + 1).$$

Gasdruck C in cm Hg	0,3	2,9	7,9	16,1	31,9	49,0	63,6	74,7
Adsorptionswärme $Q_{\text{ber.}}$ in cal ...	11,4	59,1	94,9	123,0	151,7	169,9	181,0	187,9
Adsorptionswärme $Q_{\text{exper.}}$ in cal ..	10,3	45,8	86,8	126,2	159,9	175,8	183,6	188,7

1) A. Titoff, Adsorption der Gase durch Kohle (Dissertation 1910, russisch).
2) A. Lamb u. A. Coolidge, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1146, 1920.

Tabelle IV.

CS_2 nach den Daten von A. Lamb und A. Coolidge.

$Q_{ber.} = 25{,}7 \log_{10} (29 \cdot c + 1)$.

Dampfdruck C in cm Hg	3	7	11	15	21	40
Adsorptionswärme $Q_{ber.}$ in cal	50,0	59,4	65,4	66,3	71,6	78,8
Adsorptionswärme $Q_{exper.}$ in cal	51,4	58,1	65,4	69,9	69,2	76,9
Differenz ΔQ	— 1,4	+ 1,3	± 0	— 3,6	+ 2,4	+ 1,9

Die Fig. 3 gibt uns zum Vergleich den Verlauf der Kurven von Szyszkowski betreffend die Oberflächenspannung σ von Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration C nach den Daten meines Mitarbeiters P. Rehbinder[1]).

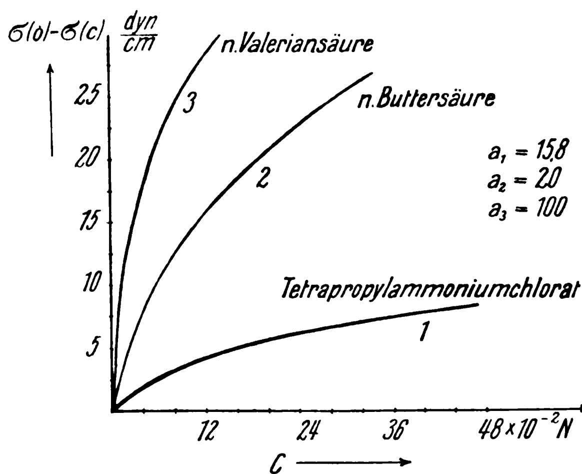


Fig. 3.

Die in der Arbeit von A. Lamb und A. Coolidge angeführten experimentellen Daten zeigen, daß sich die Adsorptionswärme der Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Adsorptionskapazität x nach folgendem empirischen Gesetze:

$$Q = m x^n$$

ändert, wo n sehr nahe 1 und

$$< 1 \; (n = 0{,}97 - 0{,}90),$$

und $x = S \cdot \Gamma$ sind. Dieses wird auch durch die von uns angeführten theoretischen Beziehungen (6) und (9) bestätigt. Die Tabelle V und die Fig. 4 zeigen, daß auch für Gase

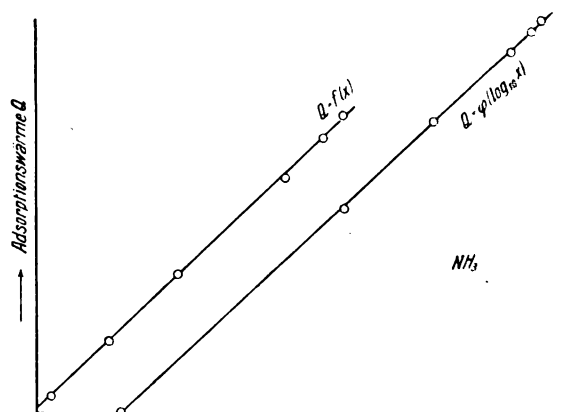


Fig. 4.

die Adsorptionswärme Q in Abhängigkeit von der Absorptionskapazität x linear ausgedrückt wird (NH_3 nach den Daten XXI von A. Titoff).

Tabelle V.

NH_3 nach den Daten von A. Titoff (XXI, S. 52).

$Q = f(x)$.

Adsorptionskapazität x in ccm	20,9	115,2	229,7	405,8	475,6	510,0
Adsorptionswärme $Q_{exp.}$ in cal	10,5	47,8	90,5	154,4	181,4	196,0

Folgerungen.

Als Maß für die Adsorptionsaktivität[2]) des Adsorbens kann man seine Oberflächenenergie:

$$\sigma = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1} \cdot r_0$$

annehmen, wo N_0 die Anzahl Mole Gas in Kubikzentimetern bei 0^0 und 76 cm Hg, r_0 die Dicke der Adsorptionsschicht ist.

Einen in Wasser gelösten Stoff nennt man einen aktiven, wenn eine geringe Änderung seiner Konzentration C die Oberflächenspannung σ an der Grenze „Luft—Lösung" stark ändert. Darum kann man nach Rehbinder als Aktivitätsmaß des gelösten Stoffes im Sinne der Oberflächenspannung (Oberflächenaktivität[3])): $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ annehmen. Auf Grund obengenann-

1) P. Rehbinder, Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 452, 1924; Journ. d. angew. Physik (Russisch) **I**, 1—4, 196, 1924.

2) Iliin, Zeitschr. f. phys. Chem., l. c.

3) Rehbinder, Zeitschr. f. phys. Chem, l. c.

ter Vorstellungen kann man weder von der Aktivität eines Adsorbens noch von der Aktivität eines gelösten Stoffes, wohl aber von der gegenseitigen Phasenaktivität zweier oder mehrerer Phasen an ihrer Trennungsgrenze sprechen, wobei man unter Aktivität den Gradienten des einen oder anderen energetischen Effektes in der Abhängigkeit von der Änderung des einen oder anderen Parameters (speziell von der Konzentrationsänderung dc) in irgendeiner Phase (z. B. „die Aktivität nach der Konzentration c in der Phase x“) versteht.

Von diesem verallgemeinernden Gesichtspunkte ist es verständlich, warum einige Flüssigkeiten, welche infolge einer intensiven Attraktionskraft zwischen ihnen und einem Adsorbens einen großen Wärmeeffekt und große Γ geben (große Adsorptionsaktivität), gleichzeitig infolge verhältnismäßig kleinen Unterschiedes in der Oberflächenspannung dieser Phasen eine unbedeutende Änderung von σ an der Grenze „fester Körper—Flüssigkeit“ geben können (kleine Oberflächenaktivität).

Es ist auch verständlich, warum ein Gas, das verhältnismäßig kleine Adsorptionswärme gibt (kleine Adsorptionsaktivität), gleichzeitig infolge starken Unterschiedes der Oberflächenspannung eines Gases und eines Adsorbens eine große Änderung von σ gibt (große Oberflächenaktivität).

Es versteht sich von selbst, daß man dieselben Erwägungen auf beliebige energetische Beziehungen an der Grenze einer Phasentrennung, speziell auf den Wärmeeffekt und die Oberflächenspannung von Lösungen anwenden kann.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik (früher Physikalisches Institut des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts), 3. Miusskaja 3.

(Eingegangen 29. Juni 1925.)

Die Zunahme der Dispersion der Energie einer kanonischen Gesamtheit von Gasen.

Von Dr. Ippisch.

§ 1.

Wenn die Anzahl der Freiheitsgrade der Moleküle einer kanonischen Gesamtheit von Gasen zumindest von derselben Größenordnung ist wie die Anzahl der Moleküle selber, so besitzen alle Gase Energien $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \varepsilon_\gamma, \ldots$, die sich von einem mittleren Wert $\bar{\varepsilon}$ im Durchschnitt nur sehr wenig unterscheiden, oder mit anderen Worten: der Mittelwert $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$ wird um so kleiner, je größer die Zahl der Freiheitsgrade ist. Zu diesem berühmten Theorem, welches Gibbs aufgestellt hat, haben P. u. T. Ehrenfest (Enzyklopädie IV 2, II Heft 6: Begriffliche Grundlagen der statistischen Mechanik) ein Beispiel gebracht, das im wesentlichen den folgenden Inhalt hat:

Es sei ein Gas gegeben, welches aus N Punktmolekülen besteht, die elastisch an Gleichgewichtslagen gebunden sind.

Bezeichnen wir die rechtwinkligen Koordinaten dieser Moleküle mit: $x_1 y_1 z_1$! $x_2 y_2 z_2$! $x_3 y_3 z_3; \ldots, x_N y_N z_N$; die Momente $m\dot{x}_1, m\dot{y}_1, m\dot{z}_1; m\dot{x}_2, m\dot{y}_2, m\dot{z}_2; \ldots; m\dot{x}_N, m\dot{y}_N, m\dot{z}_N$ der Kürze halber mit: $m\xi_1, m\eta_1, m\zeta_1; m\xi_2, m\eta_2, m\zeta_2; \ldots; m\xi_N, m\eta_N, m\zeta_N$, so ist die gesamte potentielle und kinetische Energie des Gases gegeben durch:

$$\varepsilon = \frac{k}{2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + \cdots + z_N^2) + \frac{m}{2}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \cdots + \zeta_N^2).$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die rücktreibenden, elastischen Kräfte, welche die Atome in ihre Gleichgewichtslagen wieder zurückführen, durch die Gleichungen gegeben sind:

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} = -k x_1,$$
$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial y_1} = -k y_1,$$
$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial z_1} = -k z_1,$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial z_N} = -k z_N,$$

d. h. sie sind proportional der ersten Potenz der jeweiligen Elongation.

Unter dieser Annahme finden P. u. T. Ehrenfest, daß dann:

1. Die „häufigste“ Energie:

$$\varepsilon_m^{(1)} = \frac{6N - 1}{2} \cdot T,$$

2. Die mittlere Energie:

$$\overline{\varepsilon^{(1)}} = 3N \cdot T.$$

3. Die Dispersion der Energie:

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{(\bar{\varepsilon})^2} = \frac{1}{3N},$$

also bei hinreichendem N tatsächlich die Dispersion unmerklich wird.

(Der eingeklammerte obere Index soll anzeigen, daß die Kräfte proportional der ersten Potenz der Elongation sind.)

§ 2.

Das Ehrenfestsche Beispiel läßt sich erweitern, was von einigem Interesse sein dürfte. Bestimmt man nämlich im Ehrenfestschen Beispiel das Phasenvolumen:

$$V_N = m^{3N} \int \ldots \int dx_1 \ldots dz_N d\xi_1 \ldots d\zeta_N,$$

so ist die Phasenfläche, welche die Grenzen des vielfachen Integrals bestimmt, das Ellipsoid:

$$1 = \frac{k}{2\varepsilon}(x_1^2 + \cdots + z_N^2) + \frac{m}{2\varepsilon}(\xi_1^2 + \cdots + \zeta_N^2)$$

im $6N$ dimensionalen Raum. Das Ehrenfestsche Beispiel bleibt nun in gleicher Weise der Rechnung zugänglich, wenn die Phasenfläche abgeändert wird in:

$$1 = \frac{k}{(2\nu+2)\varepsilon}(x_1^{2\nu+2} + \cdots + z_N^{2\nu+2}) + \frac{m}{2\varepsilon}(\xi_1^2 + \cdots + \zeta_N^2),$$

was physikalisch darauf hinauskommt, daß die rücktreibenden Kräfte gegeben sind durch Gleichungen der Form:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} = k x_1^{2\nu+1},$$
$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial y_1} = k y_1^{2\nu+1},$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial z_N} = k z_N^{2\nu+1}.$$

Das Ehrenfestsche Beispiel ist dann als Spezialfall $\nu = 0$ enthalten. Es ergeben sich aber dann Beziehungen des häufigsten und mittleren Energiewertes, sowie der Dispersion der Energie zum Exponenten ν, die des Interesses nicht entbehren.

Die mathematische Grundlage dieser Erwägungen bildet ein berühmtes Integral von Dirichlet:

Ist:

$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)^p + \left(\frac{y}{\beta}\right)^q + \left(\frac{z}{\gamma}\right)^r + \cdots < 1,$$

so ist:

$$\text{I.} \quad \iiint \ldots x^{a-1} y^{b-1} z^{c-1} dx\,dy\,dz \ldots = \frac{\alpha^a \beta^b \gamma^c \ldots}{p \cdot q \cdot r \ldots} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{a}{p}\right)\Gamma\left(\frac{b}{q}\right)\Gamma\left(\frac{c}{r}\right)\cdots}{\Gamma\left(1 + \frac{a}{p} + \frac{b}{q} + \frac{c}{r} + \cdots\right)},$$

worin das vielfache Integral über jenen Raum zu erstrecken ist, für welchen obige Ungleichung gilt und die Größen:

$x, y, z \ldots$
$a, b, c \ldots$
$p, q, r \ldots$
$\alpha, \beta, \gamma \ldots$

positiv sind.

Sind aber die Konstanten $a, b, c, \ldots$ ungerade, die Konstanten $p, q, r \ldots$ aber gerade ganze Zahlen, so kann die Bedingung, daß $x, y, z \ldots$ positiv sein soll, fallen gelassen werden. Weil dann jede Variable $x, y, z \ldots$ sowohl positiv, wie negativ werden kann, so schreibt sich das Integral dann:

$$\text{II.} \quad \iiint \ldots x^{a-1} y^{b-1} z^{c-1} \ldots dx\,dy\,dz \ldots = 2^n \cdot \frac{\alpha^a \beta^b \gamma^c \ldots}{p \cdot q \cdot r \ldots} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{a}{p}\right)\Gamma\left(\frac{b}{q}\right)\Gamma\left(\frac{c}{r}\right)\cdots}{\Gamma\left(1 + \frac{a}{p} + \frac{b}{q} + \frac{c}{r} + \cdots\right)}.$$

§ 3.

Schreiben wir also die Energiegleichung in der Form:

$$1 = \left[\left(\frac{x_1}{\sqrt[2\nu+2]{\frac{(2\nu+2)\cdot\varepsilon}{k}}}\right)^{2\nu+2} + \left(\frac{y_1}{\sqrt[2\nu+2]{\frac{(2\nu+2)\cdot\varepsilon}{k}}}\right)^{2\nu+2} + \cdots\right] + \left[\left(\frac{\xi_1}{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}\right)^2 + \left(\frac{\eta_1}{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}\right)^2 + \cdots\right],$$

dann ist das Phasenvolumen:

$$V = m^{3N} \iiint \ldots dx_1 dy_1 \ldots dz_N d\xi_1 d\eta_1 \ldots d\zeta_N. \quad (1)$$

Der Vergleich mit dem Integral von Dirichlet II ergibt:

Erstens: Die Größen $a, b, c \ldots$ sind alle $= 1$.

Zweitens: Von den Exponenten $p, q, r \ldots$ sind $3N$ Exponenten $= 2\nu+2$, weitere $3N$ Exponenten sind $= 2$.

Drittens: Von den Größen $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ sind die ersten $3N$ Größen $= \sqrt[2\nu+2]{\frac{(2\nu+2)\varepsilon}{k}}$, die letzten $3N$ Größen $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ sind $= \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$.

Daher ist das Phasenvolumen:

$$\left.\begin{aligned} V &= m^{3N}\cdot 2^{6N}\cdot\frac{\left[\sqrt[2\nu+2]{\frac{(2\nu+2)\varepsilon}{k}}\right]^{3N}\cdot\left[\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right]^{3N}}{(2\nu+2)^{3N}\cdot 2^{3N}}\cdot\frac{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2\nu+2}\right)^{3N}\right]\cdot\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{3N}}{\Gamma\left(1+\frac{3N}{2\nu+2}+\frac{3N}{2}\right)} \\ &= \frac{m^{3N}\cdot(\sqrt{\pi})^{3N}\cdot\left[\Gamma\left(\frac{1}{2\nu+2}\right)\right]^{3N}}{\Gamma\left(1+\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}\right)}\cdot\frac{\left[\sqrt[2\nu+2]{\frac{2\nu+2}{k}}\right]^{3N}\cdot\left[\sqrt{\frac{2}{m}}\right]^{3N}}{(\nu+1)^{3N}}\cdot\varepsilon^{\frac{3N}{2\nu+2}}\cdot\varepsilon^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

oder, wenn wir setzen:

$$\beta=\frac{m^{3N}(\sqrt{\pi})^{3N}\left[\Gamma\left(\frac{1}{2\nu+2}\right)\right]^{3N}}{\Gamma\left(1+\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}\right)}\cdot\frac{\left[\sqrt[2\nu+2]{\frac{2\nu+2}{k}}\right]^{3N}\cdot\left[\sqrt{\frac{2}{m}}\right]^{3N}}{(\nu+1)^{3N}},$$

so wird:

$$V=\beta\cdot\varepsilon^{\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}}. \quad (3)$$

Das Phasenvolumen $d\lambda=\frac{dV}{d\varepsilon}\cdot d\varepsilon$ wird daher:

$$d\lambda=\beta\cdot\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}\cdot\varepsilon^{\frac{3N(\nu+2)-(2\nu+2)}{2\nu+2}}\cdot d\varepsilon.$$

Machen wir die Substitution:

$$\varepsilon=R^{2\nu+2},\quad d\varepsilon=(2\nu+2)\cdot R^{2\nu+1}\cdot dR, \quad (4)$$

so wird:

$$d\lambda=\gamma\cdot R^{3N(\nu+2)-1}\cdot dR, \quad (5)$$

wobei gesetzt wurde:

$$\gamma=\beta\cdot 3N(\nu+2). \quad (6)$$

Die Anzahl dN der Elemente der kanonischen Gesamtheit mit der Dichte $\varrho=N\cdot e^{\frac{\psi-\varepsilon}{T}}$ die in dem Phasenvolumen $d\lambda$ liegen, ist demnach:

$$\left.\begin{aligned} dN&=\varrho\cdot d\lambda \\ &=N\cdot\gamma\cdot e^{\frac{\psi-R^{2\nu+2}}{T}}\cdot R^{3N(\nu+2)-1}\cdot dR \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wenn wir die Gleichungen (4), (5), (6) benützen.

Soll dN ein Maximum werden, so ist jenes R zu suchen, für welches:

$$f(R)=e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}}\cdot R^{3N(\nu+2)-1}$$

ein Extrem wird.

Nun ist:

$$f'(R)=e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}}\cdot\left[-\frac{2\nu+2}{T}\cdot R^{2\nu+1}\cdot R^{3N(\nu+2)-1}+[3N(\nu+2)-1]\cdot R^{3N(\nu+2)-2}\right]=0,$$

d. h.

$$R^{2\nu+2}=\frac{3N(\nu+2)-1}{2\nu+2}\cdot T$$

oder mit Benützung von (4) ergibt sich als „häufigster“ Energiewert:

$$\varepsilon_m^{(2\nu+1)}=\frac{3N(\nu+2)-1}{2\nu+2}\cdot T. \quad (8)$$

(Der eingeklammerte Index soll andeuten, daß die rücktreibenden Kräfte proportional sind den $2\nu+1$ ten Potenzen der Elongationen.)

§ 4.

Nach der Mittelwertbildung der statistischen Mechanik ist der Mittelwert der Energie gegeben durch die Gleichung:

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}}=\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{T}}\varepsilon\cdot d\lambda \quad (9)$$

mit der Nebenbedingung:

$$1=\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{T}}\varepsilon\cdot d\lambda. \quad (10)$$

Mit Benützung der Gleichungen (4)..., (5)... erhalten wir aus (9) und (10):

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}}=e^{\frac{\psi}{T}}\cdot\gamma\int e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}}\cdot R^{2\nu+2}\cdot R^{3N(\nu+2)-1}\cdot dR$$

und

$$1=e^{\frac{\psi}{T}}\cdot\gamma\int e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}}\cdot R^{3N(\nu+2)-1}\cdot dR.$$

Durch Division folgt daraus:

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)+2\nu+1} dR}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)-1} dR} \tag{11}$$

Führen wir für einen Augenblick die Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} J_{3N(\nu+2)+2\nu+1} &= \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)+2\nu+1} \cdot dR \\ J_{3N(\nu+2)-1} &= \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)-1} \cdot dR \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

so ist: $$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{J_{3N(\nu+2)+2\nu+1}}{J_{3N(\nu+2)-1}}. \tag{13}$$

Durch partielle Integration des ersten Integrals von (12) folgt aber:

$$\left.\begin{aligned} J_{3N(\nu+2)+2\nu+1} &= e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}}\left(-\frac{T}{2\nu+2} \cdot R^{3N(\nu+2)}\right)\Bigg|_0^\infty \\ &+ \frac{3N(\nu+2)\cdot T}{2\nu+2} \cdot \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)-1} dR = \frac{3N(\nu+2)\cdot T}{2\nu+2} \cdot J_{3N(\nu+2)-1} \end{aligned}\right\}, \tag{13a}$$

weil der voran integrierte Bestandteil an beiden Grenzen verschwindet. Also wird endgültig der „mittlere" Wert der Energie:

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2} \cdot T. \tag{14}$$

§ 5.

Wir bilden das Mittel des Quadrates der Abweichung vom Mittelwert der Energie: d. h. die Größe: $\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2}$. Nach der Mittelwertsbildung der statistischen Mechanik ist:

$$\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{T}} \cdot (\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2 d\lambda. \tag{15}$$

mit der Nebenbedingung:

$$1 = \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{T}} \cdot d\lambda.$$

Führen wir in die beiden letzten Gleichungen die Werte aus (4), (5), (6) ein, so wird:

$$\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = e^{\frac{\psi}{T}} \cdot \gamma \cdot \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \left(R^{2\nu+2} - \frac{3N(\nu+2)\cdot T}{2(\nu+1)} \cdot T\right)^2 \cdot R^{3N(\nu+2)-1} \cdot dR$$

und

$$1 = e^{\frac{\psi}{T}} \cdot \gamma \cdot \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)-1} \cdot dR.$$

Durch Division erhält man:

$$\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = \frac{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot \left(R^{2\nu+2} - \frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} \cdot T\right)^2 \cdot R^{3N(\nu+2)-1} \cdot dR}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)-1} \cdot dR}. \tag{15a}$$

Führen wir noch zu den Gleichungen (12) die Bezeichnung:

$$J_{3N(\nu+2)+4\nu+3} = \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R^{3N(\nu+2)+4\nu+3} \cdot dR \tag{16}$$

ein, so geht (15a) über in:

$$\left.\begin{aligned} &\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} \\ &= \frac{J_{3N(\nu+2)+4\nu+3} - \frac{3N(\nu+2)\cdot T}{\nu+1} \cdot J_{3N(\nu+2)+2\nu+1} + \frac{9N^2(\nu+2)^2\cdot T^2}{4(\nu+1)^2} \cdot J_{3N(\nu+2)-1}}{J_{3N(\nu+2)-1}} \end{aligned}\right\}. \tag{17}$$

Aus der Gleichung (16) folgt durch partielle Integration:

$$J_{3N(\nu+2)+2\nu+3} = e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot \left(\frac{-T}{2\nu+2} \cdot R^{3N(\nu+2)+2\nu+2} \right) \Bigg|_0^\infty$$

$$+ \frac{3N(\nu+2)+2\nu+2}{2\nu+2} \cdot T \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{R^{2\nu+2}}{T}} \cdot R_{3N(\nu+2)+2\nu+1} \cdot dR.$$

Der voran integrierte Bestandteil verschwindet an den Grenzen und es wird:

$$J_{3N(\nu+2)+2\nu+3} = \left[\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2} + 1 \right] \cdot T \cdot J_{3N(\nu+2)+2\nu+1} \qquad (18)$$

und auf Grund der Gleichung (13a) ist:

$$J_{3N(\nu+2)+2\nu+1} = \left[\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2} \right] \cdot T \cdot J_{3N(\nu+2)-1}.$$

Unter Berücksichtigung dieser Rekursionsformeln geht der Ausdruck (17) über in:

$$\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = \frac{\left[\left(\frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} + 1 \right) \cdot \frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} \cdot T^2 - \frac{3N(\nu+2)}{\nu+1} \cdot \frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} \cdot T^2 + \frac{9N^2(\nu+2)^2}{4(\nu+1)^2} \cdot T^2 \right] \cdot J_{3N(\nu+2)-1}}{J_{3N(\nu+2)-1}}$$

und nach gehöriger Reduktion ist:

$$\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = \frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} \cdot T^2.$$

Mit Berücksichtigung des Mittelwertes der Energie Gl. (14) wird also das übliche Maß für die Dispersion der Energie gegeben durch:

$$d^{(2\nu+1)} = \frac{\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2}}{(\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}})^2} = \frac{1}{\frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}} \cdot \qquad (19)$$

§ 6.

Die Gleichungen (8), (14) und (19) stellen also bei beliebig potenziertem Kraftgesetz die häufigste, die mittlere Energie bzw. die Dispersion der Energie dar; für $\nu = 0$ erhält man:

$$\varepsilon_m^{(1)} = \frac{6N-1}{2} \cdot T; \qquad \overline{\varepsilon^{(1)}} = 3N \cdot T;$$

$$d^{(1)} = \frac{1}{3N}$$

in völliger Übereinstimmung mit den Werten des Ehrenfestschen Beispiels: Enzyklopädie Band IV 2 II, Heft 6. Seite 57.

Aus den allgemeinen Gleichungen aber läßt sich schließen: Sei $f(\nu) = \frac{3N(\nu+2)}{2\nu+2}$; dann ist nach (19) $d^{2\nu+1} = \frac{1}{f(\nu)}$; ebenso: $d^{2\nu-1} = \frac{1}{f(\nu-1)}$; es ist aber: $f(\nu-1) > f(\nu)$, denn

$$\frac{3N}{2} \cdot \frac{\nu+1}{\nu} > \frac{3N}{2} \cdot \frac{\nu+2}{\nu+1},$$

d. h. $1 + \frac{1}{\nu} > 1 + \frac{1}{f(\nu+1)}$; also ist:

$$\frac{1}{f(\nu-1)} < \frac{1}{f(\nu)},$$

d. h. aber:

$$d^{(2\nu-1)} < d^{2\nu+1}, \qquad (20)$$

d. h. die Dispersion der Energie wächst mit dem Exponenten des Kraftgesetzes; ferner ist:

$$\lim_{\nu\to\infty} d^{(2\nu+1)} = \frac{1}{\frac{3N}{2}} = 2d^{(1)},$$

d. h. die Dispersion der Energie steigt mit dem Exponenten des Kraftgesetzes bis auf den doppelten Betrag, den sie im Ehrenfestschen Beispiel hat.

Nach Gleichung (14) ist weiter:

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{3N(\nu+2)}{2(\nu+1)} \cdot T$$

und

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu-1)}} = \frac{3N(\nu+1)}{2\nu},$$

d. h.

$$\overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} < \overline{\varepsilon^{(2\nu-1)}}, \qquad (21)$$

d. h. die mittlere Energie nimmt mit wachsendem Exponenten ab; und da:

$$\lim_{\nu\to\infty} \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{3N}{2} \cdot T,$$

so fällt die mittlere Energie bis auf den halben Betrag mit steigendem Exponenten.

Endlich ist nach Gleichung (8)

$$\varepsilon_m^{(2\nu+1)} = \frac{3N(\nu+2)-1}{2(\nu+1)} \cdot T$$

und

$$\varepsilon_m^{(2\nu-1)} = \frac{3N(\nu+1)-1}{2\nu} \cdot T,$$

nun ist:

$$\frac{3N(\nu+1)-1}{2\nu} > \frac{3N(\nu+2)-1}{2(\nu+1)}$$

oder:

$$3N\nu^2 + 6N\nu + 3N - \nu - 1 > 3N\nu^2 + 6N\nu - \nu$$

oder: $3N - 1 > 0$, was sicher erfüllt ist. Also wird:

$$\varepsilon_m^{(2\nu+1)} < \varepsilon_m^{(2\nu-1)}, \qquad (22)$$

d. h. der Betrag der häufigsten Energie nimmt mit wachsendem Exponenten ab; und da:

$$\lim_{\nu\to\infty} \varepsilon_m^{(2\nu+1)} = \frac{3N \cdot T}{2},$$

so folgt weiter: mit steigendem Exponenten werden die Beträge der häufigsten und der mittleren Energie gleich.

Aus der Gleichung (21) läßt sich noch ein Schluß bezüglich der potentiellen Energie ziehen; da der Mittelwert der kinetischen Energie $\frac{3NT}{2}$ ist und

$$\lim_{\nu\to\infty} \overline{\varepsilon^{(2\nu+1)}} = \frac{3NT}{2},$$

so nimmt die potentielle Energie mit steigendem Exponenten des Kraftgesetzes bis zur Grenze 0 ab.

(Eingegangen am 10. Juli 1925.)

BESPRECHUNGEN.

Max Born, Vorlesungen über Atomdynamik. Erster Band, herausgegeben unter Mitwirkung von F. Hund. IX u. 358 Seiten. 43 Abb. Berlin, Julius Springer. 1925. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Die Entwicklung der theoretischen Physik im letzten Jahrzehnt hat bewirkt, daß sich zwei Gebiete der Mathematik, die in dieser Wissenschaft schon vor längerer Zeit sehr weitgehend ausgearbeitet waren, auf deren Kenntnis der Physiker aber mit einem Seufzer der Erleichterung bisher verzichten zu können glaubte, als wichtigste Hilfsmittel der theoretischen Physik gezeigt haben. Das eine ist die allgemeine Tensoranalysis, welche die Relativitätstheorie beherrscht, das andere die allgemeine Mechanik und Störungstheorie, die von den Astronomen begründet und schon lange benützt, nun zur Beschreibung der Elektronenbewegung in den Atomen herangezogen werden muß. Ihre Methoden findet man besonders in den Méthodes nouvelles de la mécanique céleste von Poincaré, dem sie eine weitgehende, noch unausgeschöpfte Förderung verdanken. Aber sowohl dieses Buch als das in deutscher Sprache bisher meist benützte Werk, die Himmelsmechanik von Charlier, ist auf die astronomischen Anwendungen zugeschnitten, wobei es auf möglichst genaue zahlenmäßige Rechnung für Zeiten von höchstens einigen hundert Umläufen ankommt. Außerdem sind die allgemeinen Formeln in formal-abstrakter Weise abgeleitet und besprochen.

Hier will nun das Bornsche Buch eingreifen, indem es zeigt, wie man die Verfahren auf Probleme der Atomphysik anwendet, dann möglichst lückenlos vorführt, was die Methode leistet und aus den Stellen, an denen sich bei strenger Rechnung Widersprüche mit der Erfahrung ergeben, Andeutungen dafür zu entnehmen sucht, wo und wie die Gesetze der Mechanik abzuändern sind.

Der Stoff deckt sich also insofern mit dem des Sommerfeldschen Buches, als es sich auch um Atomfragen handelt. Aber die Auswahl ist unter anderm Gesichtspunkt getroffen, denn nicht das physikalische Interesse, sozusagen die Freude an den Eigenschaften der Materie, ist maßgebend, sondern die Frage der Behandelbarkeit nach den Gesetzen der Mechanik, wie aus der gleich anzugebenden Inhaltsübersicht erhellt.

Es sei gleich betont, daß das Buch seinen Zweck in hervorragender Weise erfüllt. Wenn man das erste Kapitel, in welchem — nach einer kurzen Einleitung über Quantentheorie im allgemeinen — die Grundlagen der Hamilton-Jacobischen Theorie behandelt werden, liest, hat man beinahe das Gefühl der Verwunderung, daß diese Dinge so einfach sind. Hier wird die Hamiltonsche Differentialgleichung sowie die Berührungstransformation eingeführt. Besonders angenehm ist, daß gleich einige der wichtigsten Transformationsformeln mit ihren Ableitungen gegeben werden.

Das zweite Kapitel behandelt dann die Theorie der periodischen Bewegung mit einem Freiheitsgrad und die Anwendung der allgemeinen Methode auf diesen Fall. Es wird hier gleich Adiabatenhypothese und Korrespondenzprinzip angeschlossen, was den Vorteil hat, daß diese beiden weitreichenden Prinzipien hier verhältnismäßig einfach und leichtverständlich sind. Als Anwendung folgen der Rotator (Rotationsbandenspektrum) und der anharmonische Oszillator (spezifische Wärme bei sehr hoher Temperatur!).

Nun folgt der schwierige Übergang zu mehreren Freiheitsgraden, der von einem Paragraphen über mehrfache Fourierreihen eingeleitet wird. Dann kommt die Separationsmethode, wobei an Beispielen die Entartung erwähnt wird, dann der Beweis der Eindeutigkeit der Wirkungsvariablen, der sonst in der Literatur meist angedeutet, aber nicht durchgeführt wird. Es schließt sich Adiabaten- und Korrespondenzprinzip für diesen Fall an, wobei auch die bemerkenswerte von Kramers gefundene Vorschrift erwähnt wird, wie man durch Mitteilung über die Umlaufszahl von Anfangs- und Endbahn die Frequenz der Strahlung findet. Die Methode der säkularen Störungen

beschließt den allgemeinen Teil des Kapitels, dessen beide letzten Paragraphen als Beispiel die Kreiselbewegung (Molekülrotation, Bandentheorie) behandelt.

Das dritte Kapitel bringt die Anwendungen auf Atome, wobei als physikalische Einschränkung angenommen wird, daß ein einziges Leuchtelektron vorhanden sei, und daß keine Rückwirkung seiner Bewegung auf den Rumpf erfolgt, was nach Born nur auf nichtmechanische Weise erklärbar ist.

In den ersten 10 Paragraphen wird in der auch sonst bekannten Weise zuerst die Theorie der Bewegung eines Elektrons in einem Coulombschen Feld, dann die in einem Zentralfeld und endlich die Theorie der Tauchbahnen entwickelt. Im Anschluß daran wird zum erstenmal versucht, die Bohrschen Gedanken über das periodische System systematisch abzuleiten, indem aus den spektral gemessenen effektiven Quantenzahlen auf die wahren Quantenzahlen geschlossen wird; hierbei stützt man sich auf die modellmäßig zu erwartende Abhängigkeit der Rydbergkorrektion von der Ordnungszahl. In den folgenden 7 Paragraphen werden in sehr eleganter Weise die gestörten Bewegungsformen (Relativitätskorrektion, Zeemaneffekt, Starkeffekt, gekreuzte Felder, zweiter Kern) behandelt, teilweise durch direkte Separation, teilweise, indem in die Störungsfunktion die schon in früheren Paragraphen ein für allemal gemittelten ungestörten Werte eingesetzt werden.

Das letzte Kapitel endlich behandelt die hauptsächlich vom Verfasser und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden der Störungstheorie, die auf die Auswahl geeigneter Transformation hinauslaufen, welche die für das ungestörte Problem gültigen Wirkungsvariabeln in die für das gestörte maßgebenden verwandeln, wobei die verschiedenen Arten der „Entartung" besondere Maßregeln erfordern. Im Anschluß daran wird das merkwürdige, von Born und Heisenberg aufgefundene Resultat bewiesen, daß die Quantentheorie häufig strenge Phasenbeziehungen zwischen Systemen, die aufeinander einwirken, verlangt. Das kommt so heraus: Man kann bei Abwesenheit solcher Beziehungen die auftretende Bewegung als kleine Schwingung (z. B. um die Gleichphasigkeit) auffassen, die Quantentheorie verbietet aber kleine Schwingungen. Den Beschluß bildet der Nachweis, daß beim Helium die angeführten Methoden zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führen.

Wenn der Referent zum Schluß einen Wunsch für die Neuauflage aussprechen darf, so geht er dahin, der Autor möge die hier mit soviel Erfolg gewählte Darstellungsart noch auf einige Stellen ausdehnen, die dem nicht ganz mathematisch-formal Denkenden erfahrungsgemäß Schwierigkeiten bereiten. Die erste liegt bei der Einführung der Wirkungsvariablen. Hier wäre vielleicht folgendermaßen zu sagen: Der Zusammenhang zwischen den p, q und den I, w ist ein allgemeiner, er bildet einfach den p, q Raum auf einen I, w-Raum ab. Das spezielle Problem zeichnet nun im p, q-Raum bestimmte Kurven als Bahnkurven aus. Die Wirkungsvariablen sind diejenigen I, w, die die Bahnkurven in eine gerade Linie mit konstantem I abbilden.

Die zweite, wichtigere Stelle ist S. 91, 92, wo die Phasenintegrale so definiert werden, daß w_ι um 1 wächst, die andern w_k, $k \neq \iota$ aber konstant bleiben. Hier wäre hervorzuheben, daß das keine mechanisch mögliche Bewegung ist, in welcher ja das gemeinsame lineare Wachsen aller w vorgeschrieben ist; ein Beispiel bei der Rosettenbewegung, wo z. B. ein voller Umlauf in φ erfolgen würde, ohne daß r die beiden Librationsgrenzen berührt, würde die Deutlichkeit wesentlich erhöhen.

Um zusammenzufassen, ist das Bornsche Buch das Lehrbuch der Atommechanik, das die Einarbeitung zwar nicht ohne Mitarbeit, wohl aber ohne allzu große Schwierigkeiten möglich macht und zugleich deutlich die Grenzen der Methode absteckt. Die frische Darstellung macht die Mitarbeit zum Vergnügen.

Herzfeld.

B. Gutenberg, Die seismische Bodenunruhe und ihr Zusammenhang mit den Nachbargebieten, insbesondere Geologie und Meteorologie. 8°. 69 S. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1924. Geh. M. 4.20.

Der „feste" Untergrund, auf dem wir leben, auf dem unsere Gebäude ruhen, ist — auch abgesehen von Erdbeben und den regelmäßigen Gezeitenbewegungen des festen Erdkörpers — in einer fortdauernden Unruhe. Die Bewegungen sind mehr oder weniger periodisch. Die Periodenlänge hat sehr verschiedene Größenordnung von $^1/_{100}$ Sek. bis mehrere Minuten. Die Amplitude schwankt zwischen 10^{-6} bis nahezu 1 mm. Die maximale Beschleunigung von einigen Zehnern bis herab zu einigen hundertstel Milligal. (Gal Einheit der Beschleunigung im c. g. s. System.) Die Ursache dieser Bewegung ist eine sehr verschiedenartige: Meeresbrandung, Wind, Sturm, Frost, Bodenerwärmung, Grundwasserschwankung, Luftdruckänderung, Vulkanische Tätigkeit, Wasserfälle, Verkehr, Maschinenbewegungen. Gutenberg hat in der obigen Einzeldarstellung in umfassender Weise alle diese Erscheinungen mit weitgehender Literaturangabe behandelt. Leider konnte die eingehende Arbeit von Gherzi, (Études sur les Microséismes Zikawei 1924) noch nicht berücksichtigt werden und zu den teilweise von der Gutenbergschen Darstellung abweichenden Ansichten Stellung genommen werden. Gutenberg hat das reichhaltige Beobachtungsmaterial übersichtlich zusammengefaßt und nach den verschiedenen Ursachen geordnet.

Die Hoffnung, die sich vielfach an die Untersuchungen der Bodenunruhe geknüpft hat, nämlich Aussagen zu machen über die Dicke der schwingenden Schicht und die Tektonik des Untergrundes, haben sich bisher wenig erfüllt, doch liegt dies zum Teil an der Verwendung ungeeigneter Methoden und dem spärlichen Ausmaß systematischer Experimente. Die physikalische Seite des Problems, die Frage, welche Schichten schwingen und in welcher Form, ist noch nicht gelöst. Der heutige Stand unserer Kenntnis der Bodenunruhe ist in dem besprochenen Heft anschaulich dargestellt.

Angenheister.

É. Picard, Mélanges de mathématiques et de physique. 16 × 25 cm. 364 S. Paris, Gauthier-Villars. 1924. Geh. Frcs. 25.—.

Der hervorragende französische Mathematiker hat bereits einmal in einem Band „Discours et mélanges" Reden und Aufsätze über Geschichte und allgemeine Ziele der exakten Wissenschaften vereinigt. Der vorliegende Band bringt 26 Artikel ähnlichen Inhalts. Die Mehrzahl davon knüpft an die Namen großer Mathematiker und Physiker an, denen der „Secrétaire perpétuel de l'académie des Sciences" Nachrufe und Festreden gehalten hat. Dazwischen finden sich Aufsätze über allgemein interessante Fragen der Physik und Mathematik abgedruckt, wie sie ein Mann von der Stellung Picards gelegentlich für Jahrbücher u. ä. zu schreiben hat.

Neben reiner Mathematik (z. B. Nachrufe auf Weierstraß, Sylvester, Abel, Hermite) treten vor allem die Interessen des Verfassers für Mechanik und

für Relativitätstheorie hervor, erstere in zwei sehr übersichtlichen kritischen Referaten über Arbeiten von Sundman und Poincaré betreffend das 3. Körperproblem und Verwandtes. Schön ist auch der umfangreichere Aufsatz (50 Seiten) über die Theorien der Optik und das Werk von Hippolyte Fizeau. Unter anderem ist hierin bemerkenswert, daß Fizeau in einem Gutachten, das er der französischen Akademie 1867 vorgelegt hat, die jetzt von Michelson ausgebildete Methode der Bestimmung der Sterngröße durch Anbringung zweier Spalte vor dem Fernrohrobjektiv angegeben hat.

Es ist Akademiestil im guten Sinn, der aus den Aufsätzen spricht; getragen von einer sehr regen und umfassenden geistigen Tätigkeit, geschärftem Blick für das Wesentliche, jahrzehntelangem Verkehr in einem Kreise geistiger Elite, aber auch — gelegentlich — nicht unberührt von einem gewissen „Familiendünkel", der alles Wesentliche mit dem Namen und der Tradition der eignen Gesellschaft verknüpfen möchte.

Ewald.

E. Warburg, Über Wärmeleitung und andere ausgleichende Vorgänge. 8°. X u. 106 S. Mit 18 Abbildungen. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 5.70.

Das Buch enthält in der dem Verfasser bekanntermaßen eigenen knappen und klassisch klaren Form eine zusammenfassende Darstellung der Theorie der wichtigsten Ausgleichsvorgänge, insbesondere der Wärmeleitung, eine Darstellung, bei der der Verfasser nach seinen eigenen Worten die Bedürfnisse des Experimentalphysikers und des Technikers im Auge gehabt hat. Nach einer kurzen Einleitung über den Begriff der ausgleichenden Vorgänge, in der sehr übersichtlich, weil formelmäßig, reversibler und irreversibler Ausgleich von Temperaturdifferenzen einander gegenübergestellt werden, wendet sich der Verfasser im ersten Abschnitt der allgemeinen Theorie der Wärmeleitung zu. Im zweiten Abschnitt behandelt er den stationären Wärmefluß mitsamt dem elektrischen Analogon. Bei den Anwendungen der Theorie des stationären Wärmeflusses, die er im zweiten Teil dieses Abschnittes bespricht, nimmt er ausgiebig Bezug auf technisch wichtige und experimentell behandelte Probleme und zeigt dabei die Wichtigkeit der theoretischen Erörterungen. Besonders erwähnt sei seine Theorie des Bolometers, die Behandlung der thermischen Isolierung und des thermischen Widerstandes eines feingekörnten Pulvers, ferner die Berechnung der Temperatur des Gases in Geißlerschen Röhren. Der dritte Abschnitt enthält die zeitlich veränderlichen Zustände bei einseitig begrenzten und bei mehrseitig begrenzten Körpern. Im ersten Teil werden auch Aufgaben behandelt wie: Wärmeerzeugung durch radioaktive Substanzen in der Erde und deren Einfluß auf die Zeit, die seit dem Erstarren der Erde verflossen ist; Schätzung geologischer Zeiträume nach der Theorie der radioaktiven Umwandlungen; Bestimmung von Diffusionskoeffizienten; ferner die unter Warburgs Leitung im Berliner Institut seinerzeit ausgeführten Wärmeleitungsbestimmungen an Stäben. Im vierten Abschnitt endlich finden wir eine in aller Kürze umfassende Behandlung der Flüssigkeitsreibung und als Anwendung dazu die Besprechung der verschiedenen Methoden der Bestimmung der inneren Reibung und Gleitung der Gase.

Das Büchlein wird seiner Bedeutung entsprechend in allen physikalisch interessierten Kreisen großen Anklang finden.

Valentiner.

F. P. Whittaker, Analytische Dynamik der Punkte und starren Körper. (Nach der zweiten engl. Auflage übersetzt von Dr. F. und K. Mittelstern-Schmid). 628 S. J. Springer. 1924.

Als Band 17 der Monographiensammlung „Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen", haben die Herausgeber die vorliegende Übersetzung des bekannten Lehrbuches der analytischen Mechanik von Whittaker ausgewählt. Daß dies geschehen ist, wird allgemein begrüßt werden und es ist wohl überflüssig, hier nochmals auf den Wert dieses in jeder Beziehung vorzüglichen und empfehlenswerten Werkes hinzuweisen. Es mag genügen zu sagen, daß die Übersetzung, von einigen wenigen Kleinigkeiten abgesehen, vortrefflich gelungen ist und an Präzision und Klarheit des Ausdrucks dem englischen Original nicht nachsteht sowie daß die äußere Ausstattung mustergültig ist.

R. Seeliger.

Tagesereignisse.

Die **Technische Hochschule Karlsruhe** blickt in diesen Tagen auf ein Jahrhundert technischer Arbeit zurück, auf eine Zeitspanne, die zusammenfällt mit der gewaltigen Entwicklung neuzeitlicher Technik. Sie hat in dieser Entwicklung zum Teil an führender Stelle eingegriffen durch die Männer, die an ihr als Lehrer gewirkt, die aus ihren Lehrsälen und Laboratorien hinaus in die Praxis gezogen sind.

Einen großen Teil dieser früheren Angehörigen hofft die Technische Hochschule an der vom 28. bis 31. Oktober stattfindenden Hundertjahrfeier vereinigt zu sehen. Der Hauptfestausschuß (Kaiserstr. 12) erteilt bereitwilligst nähere Auskunft über die Einzelheiten der Feier, Wohnungsnachweis usw.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule München Dr. Ing. F. Kögl für organische Chemie, an der Universität Göttingen Dr. Erich Bessel-Hagen für Mathematik, an der Universität Berlin Dr. Koch für Meteorologie, der Assistent Dr. Ullrich Tomicek als Privatdozent für analytische Chemie an der Karlsuniversität in Prag.

Ernannt: Der a. o. Professor für physikalische Chemie an der Universität München Dr. Kasimir Fajans zum ord. Professor an derselben Hochschule, der associate Professor an der Yale University Arthur I. Hill zum ord. Professor der organischen Chemie ebenda, der a. o. Professor und Hauptobservator an der Sternwarte München Dr. E. Großmann zum ord. Professor an der Universität München (wiederholt wegen Entstellung der Notiz in 26, 456, 1925), der a. o. Professor an der Universität Halle A. Wigand an die landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim-Stuttgart als ord. Professor für Physik und Meteorologie und Leiter der Erdbebenwarte und der Meteorologischen Station I. Ordnung in Hohenheim, als Nachfolger des emeritierten Professors Mack.

Gestorben: Der Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Breslau Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Otto Lummer, der frühere Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam Geh. Regierungsrat Professor Dr. Gustav Müller, der Herausgeber des Handbuch der anorganischen Chemie (bei S. Hirzel in Leipzig) Oberregierungsrat Dr. Friedrich Auerbach.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 15. | 1. August 1925. Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über eine direkte Messung der Stromverteilung über den Querschnitt eines wechselstromdurchflossenen Leiters.

Von H. Busch.

In einem wechselstromdurchflossenen Leiter ist bekanntlich der Strom nicht gleichmäßig über den Leiterquerschnitt verteilt, sondern die Stromdichte ist außen größer als innen und außerdem treten Phasenunterschiede zwischen den inneren und äußeren Stromfäden auf (Stromverdrängung, Skineffekt). Experimentell ist dieser Effekt bisher nur indirekt gemessen worden aus der Widerstandserhöhung, die durch diese ungleichmäßige Stromverteilung verursacht wird.

Solange es sich nur um Leiter von kreisförmigem Querschnitt aus einem Material von konstanter Leitfähigkeit und Permeabilität handelte, bei denen die Stromverteilung theoretisch leicht zu ermitteln ist, bestand kein Bedürfnis nach einer direkten Messung der Stromverteilung, es sei denn zu didaktischen Zwecken. Anders liegt die Sache bei Leitern aus ferromagnetischem Material, wie Eisen oder Nickel. Hier läßt sich wegen der Hysteresis und Inkonstanz der Permeabilität die Stromverteilung nur unter stark idealisierenden Annahmen berechnen[1]), so daß das Ergebnis der Rechnung einer Nachprüfung durch das Experiment bedarf und es von Wert ist, eine Methode zu besitzen, welche die Stromverteilung direkt zu ermitteln gestattet, nicht erst mittelbar aus dem Integraleffekt der Widerstandserhöhung[2]).

Nachstehend sei eine solche Methode beschrieben[1]):

1. Prinzip der Methode: Der Leiter LL (Fig. 1), dessen Querschnitt zweckmäßig möglichst groß gewählt wird (ich habe z. B. Zylinder von 20 mm Durchmesser verwendet), erhält einen möglichst schmalen, durch die Achse gehenden Längsschlitz (in der praktischen Ausführung 15 cm lang, 1 mm breit), innerhalb dessen auf einem Träger T aus Isoliermaterial (z. B. Hartgummiplatte) ein dünner isolierter, parallel zur Achse ausgespannter Draht SS (im folgenden „Sonde" genannt) in radialer Richtung verschoben werden kann. Die Eintauchtiefe des Sondendrahtes kann auf zwei an den Enden des Trägers T aufgeklebten Millimetermaßstäben abgelesen wer-

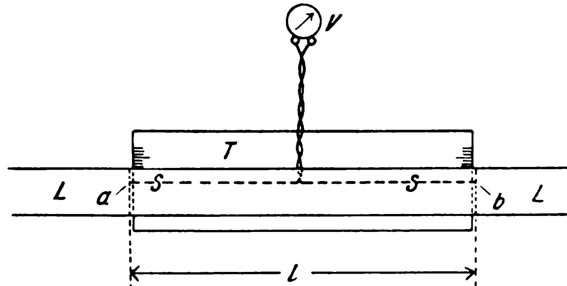


Fig. 1.

1) W. Arkadiew, diese Zeitschr. 14, 928, 1913; s. a. R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64, 209, 1921; R. Gans, Ann. d. Phys. 66, 420, 1921.

2) Eine solche Methode ist auch wertvoll für die Ermittlung der Stromverteilung in Leitern von nicht kreisförmigem Querschnitt, vgl. dazu die im Anschluß an die nachstehende Untersuchung ausgeführten Messungen von M. Reich u. F. Fischer (Zeitschr. f. Phys. 32, 327, 1925).

1) Die Ausarbeitung der Methode und Ausführung der Messungen geschah bereits 1914 im Göttinger Institut für angewandte Elektrizität; die Veröffentlichung ist bisher unterblieben, weil die in Angriff genommenen Messungen an Eisenzylindern durch den Krieg unterbrochen wurden. Derartige Messungen sind jetzt in Jena im Gange.

den. Die Enden *a*, *b* des Sonnendrahtes stehen durch Schleifkontakte mit dem Leiter in Berührung; in der Mitte ist der Draht unterbrochen, an der Unterbrechungsstelle führen zwei verdrillte Drähte nach außen und zu einer später zu beschreibenden Einrichtung, mittels deren die Potentialdifferenz der Drähte nach Größe und Phase gemessen werden kann, und die in der Figur schematisch durch einen Spannungsmesser *V* dargestellt ist.

Wir setzen voraus, daß der Spannungsmesser keinen oder nur einen vernachlässigbar kleinen Strom verbraucht und bilden die Umlaufspannung $\oint \mathfrak{E}_s ds$ längs des folgenden geschlossenen Integrationsweges: Von der einen Klemme des Spannungsmessers ausgehend innerhalb der einen Sondenzuleitung und der anschließenden Hälfte des Sondendrahtes zum Kontakt *a*, dann innerhalb des Zylinders *LL* unmittelbar längs der Sonde nach *b*, durch die andere Hälfte des Sondendrahtes zur zweiten Klemme des Spannungsmessers und durch diesen zum Ausgangspunkt zurück.

Diese Umlaufspannung ergibt sich, da in den Sondendrähten die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E} = 0$ ist, zu

$$\oint \mathfrak{E}_s ds = \int_a^b \mathfrak{E} ds + E,$$

wenn *E* die vom Spannungsmesser angezeigte Spannung ist. Diese Umlaufspannung muß, da die vom Integrationsweg umschlossene Fläche und somit auch der umschlungene magnetische Fluß null ist, verschwinden; es ergibt sich also, da das Vorzeichen von *E* hier belanglos ist:

$$E = \int_a^b \mathfrak{E} ds, \qquad (1)$$

d. h. der Spannungsmesser zeigt das längs des Sondendrahtes erstreckte Integral der elektrischen Feldstärke im Leiter an[1]). Da bei der Anordnung (Fig. 1) die elektrische Feldstärke längs des Sondendrahtes konstant ist, wird

$$E = \mathfrak{E} \cdot l = \mathfrak{i} \cdot \sigma \cdot l, \qquad (2)$$

wenn *l* die Länge des Sondendrahtes (= Schlitzlänge), i die Stromdichte und σ der spezifische Widerstand des Leitermaterials ist. Die an *V* abgelesene Spannung gibt also bis auf den leicht zu ermittelnden Proportionalitätsfaktor σl direkt die gesuchte Stromdichte i in unmittelbarer Nähe des Sondendrahtes.

Zwar ist die so gemessene Stromverteilung in dem geschlitzten Leiter streng genommen nicht identisch mit derjenigen in einem massiven Zylinder; doch ist der Unterschied, wie die Messungsergebnisse (§ 5) zeigen, bei nicht magnetischen Materialien nicht bedeutend. Bei magnetischen Stoffen ruft allerdings der Schlitz wegen seiner entmagnetisierenden Wirkung erhebliche Störungen hervor; Näheres darüber in § 6.

Die Kontakte *a* und *b* wurden entweder durch kleine Schleiffedern gebildet, die an dem Träger *T* befestigt waren und im Innern des Schlitzes auf dessen Stirnwand schleiften, oder besser durch Quecksilberkontakte, die folgendermaßen ausgeführt waren:

Der Schlitz in dem wagerecht liegenden Leiter war senkrecht angeordnet. Die Enden des Sondendrahtes wurden an den Stellen *a*, *b* senkrecht nach oben und sodann zu einem ∩-förmigen Bügel von etwa 15 mm Höhe und 3 mm Weite gebogen, dessen Ebene senkrecht zur Ebene des Schlitzes lag (in Fig. 2 perspektivisch gezeichnet, Sondenträger fortgelassen).

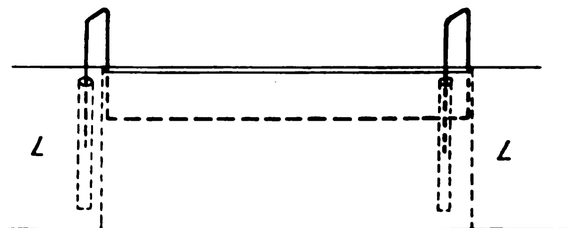


Fig. 2.

Die freien Schenkel der beiden Bügel tauchten in je eine, neben dem Ende des Schlitzes angebrachte senkrechte Bohrung von etwa 1 mm Durchmesser und 15 mm Tiefe, die mit Quecksilber gefüllt war. Man erkennt leicht durch Bildung der Umlaufspannung wie oben, daß auch bei dieser Anordnung die Formel (2) gilt, weil die Bügel keine magnetischen Kraftlinien umschließen und innerhalb des Leiters die Feldstärke in Richtung senkrecht zur Achse null ist.

Mit dieser Anordnung wurden innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit Schleiffedern, jedoch war die Einstellung schärfer und sicherer.

2. Herstellung der erforderlichen hohen Stromstärke. Um bei dem geringen Widerstande der verwendeten dicken Leiter gut meßbare Spannungen zu erhalten, sind erhebliche Stromstärken erforderlich. Zu ihrer Herstellung wurde der untersuchte Leiter durch ein an beiden Enden angelötetes Kupferrohr (2 mm Wandstärke, 20 mm lichte Weite) zu einem angenähert kreisförmigen Ringe von etwa 30 cm Durchmesser geschlossen und dieser Ring direkt zur Sekundärwicklung eines kleinen Transformators mit ge-

1) H. Busch, Jahrb. d. drahtl. Tel. **8**, 554—575, 1914. Daselbst auch ausführliche Theorie der Sondenmessungen und ihrer Fehlerquellen.

schlossenem Eisenkreis (Eisenquerschnitt 12 cm²) gemacht. Die Primärspule hatte entweder 190 oder 430 Windungen. Die Ebene des Ringes lag horizontal, die Achse der Primärspule stand vertikal, so daß die Streukraftlinien parallel zu dem senkrecht angeordneten Schlitz verliefen und die Stromverteilung nicht störten. Die Primärspule war über einen Hitzdrahtstrommesser und einen variablen Kondensator an eine Mittelfrequenzmaschine angeschlossen; verwendet wurden Frequenzen von 200 bis 600 Perioden pro Sekunde. Der Kondensator wurde auf Resonanz, d. h. maximalen Ausschlag des Strommessers eingestellt; dadurch wurde einerseits die Stromstärke erheblich vergrößert, anderseits der Strom von Oberschwingungen gereinigt. Auf diese Weise kann man mit einer verhältnismäßig geringen Maschinenleistung (z. B. Kupferleiter, 585 Perioden, 190 Primärwindungen: 50 Volt, 1,65 Amp., oder bei 265 Perioden, 430 Primärwindungen: 70 Volt, 1,2 Amp.) leicht Ströme von 400—500 Amp. im Leiter erreichen; wegen der bei diesen Stromstärken bereits auftretenden beträchtlichen Erwärmung wurden bei den Messungen jedoch meist nur 200—300 Amp. verwendet. Die Messungen ließen sich sogar, namentlich bei höhern Periodenzahlen, noch mit etwa 50 Amp. im Leiter ausführen, wenn auch unter merklicher Verringerung der Einstellschärfe; dann genügte als Wechselstromquelle die kleine Siemenssche Zahnrad-Hochfrequenzmaschine von 1—2 Watt Leistung.

Die Stromstärke im Leiter LL erhält man angenähert durch Multiplikation des beobachteten Primärstroms mit dem Übersetzungsverhältnis des Transformators, d. h. hier der Primärwindungszahl; der genaue Wert, dessen Kenntnis z. B. bei Messungen an Eisenzylindern erforderlich ist, kann in der aus der Methodik der Transformatoruntersuchungen bekannten Weise durch Berücksichtigung des Magnetisierungsstromes ermittelt werden.

3. Die Messung der Sondenspannung geschieht mit dem komplexen Kompensator nach Larsen[1]), d. i. einer Anordnung nach Art der Poggendorffschen Kompensationsmethode, die dadurch für Wechselspannungen brauchbar gemacht ist, daß nicht nur die Größe, sondern auch die Phase der kompensierenden Spannung zu verändern ist. Die Anordnung zeigt Fig. 3:

Ein Hilfsstrom, der von einer oder einigen um den Eisenkern des Transformators gelegten Drahtwindungen erzeugt und durch den Schieberwiderstand W auf eine passende Größe eingestellt wird, durchfließt eine Spule S_1 und einen Gefälldraht $A—B$. Die kompensierende Spannung wird geliefert einmal von dem Stück des Gefälldrahtes zwischen dessen Mitte m und dem Schleifkontakt K, zum andern durch die Spule S_2, die von S_1 induziert wird und deren gegenseitiger Induktionskoeffizient M gegen S_1 veränderlich ist. Die Summe E dieser beiden

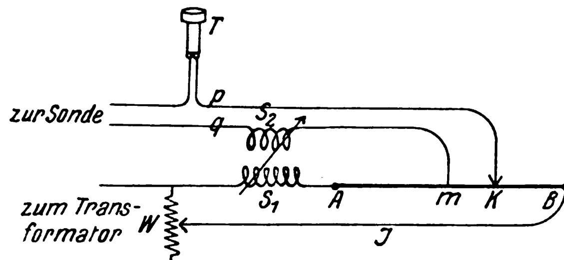


Fig. 3.

Spannungen wird in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise unter Zwischenschaltung eines Nullinstrumentes, z. B. eines Telephons T, an die Sonde gelegt, und E so lange verändert, bis das Nullinstrument keinen Ausschlag mehr anzeigt; dann ist E gleich der Sondenspannung. Diese ergibt sich somit, wenn R der Widerstand des Gefälldrahtes zwischen m und K, ω die Kreisfrequenz und J die Stärke des Hilfsstroms ist, in komplexer Schreibweise zu

$$E = J(R + j\omega M)$$

und kann daher, da R sowohl wie M zwischen einem positiven und negativen Grenzwert veränderlich ist, innerhalb eines gewissen Bereichs nach Größe und Phase beliebig eingestellt und bis auf den konstanten Faktor J, der bei relativen Messungen wie im vorliegenden Falle belanglos ist, ermittelt werden, wenn R als Funktion der Stellung des Schleifkontaktes und M als Funktion der Spulenstellung bekannt sind und man außerdem die Frequenz kennt. Die Ermittlung von Amplitude und Phase von E geschieht am besten graphisch, indem man in bekannter Weise R als Abszisse, $M\omega$ als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufträgt (s. Fig. 4—6).

Bei der praktischen Ausführung war $A-B$ ein Gefälldraht nach Coehn von Ruhstrat (Schieferzylinder von 10 cm Durchmesser mit 20 Windungen Widerstandsdraht[1]), Gesamtwiderstand 15,88 Ω), der noch mit einer besonderen Zuleitung zur Drahtmitte versehen

1) A. Larsen, Elektrot. Zeitschr. 31, 1039, 1910.

1) Ungünstig ist bei dieser Form des Gefälldrahtes seine nicht unbeträchtliche Selbstinduktion; der induktive Widerstand beträgt bei 500—600 Per. etwa 1 Proz. des Ohmschen Widerstandes und kann deshalb bei genaueren Messungen nicht vernachlässigt werden. Er läßt sich aber bei der graphischen Auswertung durch eine geeignete geringe Neigung der r-Achse leicht berücksichtigen.

wurde. Als $S_1 S_2$ dienten die beiden Spulen eines Selbstinduktionsvariometers nach M. Wien, deren Windungszahlen je nach der verwendeten Periodenzahl so gewählt wurden, daß $M\omega$ un-

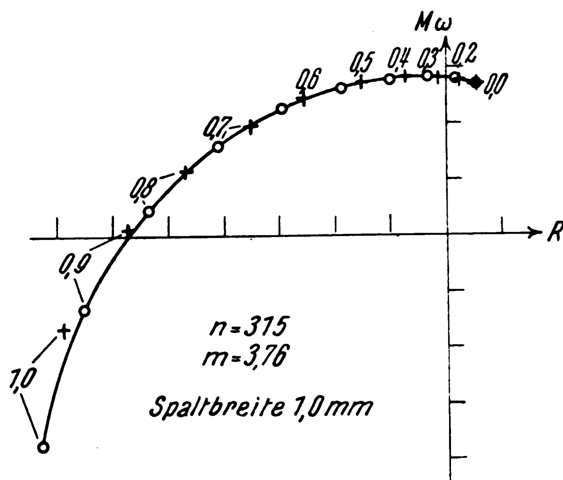


Fig. 4.

gefähr innerhalb der gleichen Grenzen wie R variiert werden konnte[1]). Die Eichung erfolgte nach einer besonderen Brückenmethode.

Als Nullinstrument diente ein Telephon, das, da keins mit genügend kleinem Widerstande vorhanden war, über einen kleinen Transformator

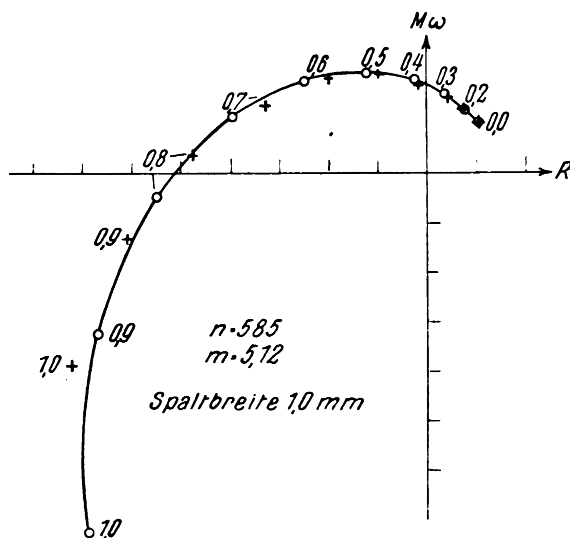


Fig. 5.

angeschlossen wurde; zur Verminderung der in der Maschinenspannung trotz der Resonanzschaltung immer noch vorhandenen Oberschwingungen wurde dem Telephon ein Kondensator von 1 oder $2\,\mu F$ parallel geschaltet.

Es wurde auch versucht, zwecks Steigerung der Empfindlichkeit die Sondenspannung durch einen Transformator zu erhöhen. Dabei ergab sich, daß auch auf diese Weise eine einwandfreie Messung möglich war, eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit wurde aber nicht erreicht.

4. Fehlerquellen. Als solche kommen im wesentlichen in Betracht:

a) durch magnetische Streufelder induzierte zusätzliche Spannungen, die bei der geringen Größe der zu messenden Spannung (Größenordnung 1 Millivolt) und den beträchtlichen Streufeldern des Transformators und der Maschine ziemlich erheblich werden können. Zu ihrer Beseitigung ist es notwendig, Maschine und Transformator möglichst weit (mindestens einige Meter) weg von der Kompensationseinrichtung aufzustellen und die Leitungen sorgfältig bifilar (verdrillt) zu führen, nötigenfalls auch das Variometer geeignet zu orientieren[1]).

Kontrolle auf Beseitigung dieser Störungen: Bei Unterbrechung des Hilfsstroms zum Kompensator muß das direkt an die Punkte p, q (Fig. 3) angelegte Telephon in allen Stellungen des Kompensators schweigen.

b) Kapazitive Störungen, vor allem durch Influenz zwischen dem Kupferrohr und der hohe Spannung führenden Primärwicklung des Transformators. Sie sind zu beseitigen durch eine an der betreffenden Stelle das Kupferrohr umgebende, von diesem isolierte Stanniolbelegung, die geerdet wird. Ebenso sind die Windungen, die den Hilfsstrom für den Kompensator liefern, elektrostatisch zu schützen.

Prüfung auf Störungsfreiheit:

Die Sondenzuleitung wird in unmittelbarer Nähe der Sonden unterbrochen und in sich kurz geschlossen, bleibt aber einpolig mit dem Leiter verbunden; dann muß sich bei der Einstellung des Kompensators die Spannung null ergeben.

c) Über den Einfluß des Schlitzes siehe später.

5. Einige Messungsergebnisse an einem Kupferleiter von 20 mm Durchmesser zeigen die Kurven Fig. 4, 5 u. 6, in denen die gemessene komplexe Stromdichte in der Gaußschen Ebene in willkürlichem Maßstabe aufgetragen ist, so

---

1) Die maximalen gegenseitigen Induktionskoeffizienten der in Frage kommenden Bereiche des Wienschen Variometers betragen:

Äußere Spulen	Innere Spulen	M_{max}
Nr. 4	Nr. 1 + 2	$5 \cdot 10^{-3}$ Henry
„ 4	„ 2	$3,4 \cdot 10^{-3}$ Henry
„ 4	„ 1	$1,7 \cdot 10^{-3}$ „
„ 1 + 2	„ 2	$1,6 \cdot 10^{-3}$ „

1) Wesentlich leichter würden sich diese Fehlerquellen vermeiden lassen durch Verwendung eines gegen äußere Felder unempfindlichen Variometers (zwei Spulenpaare, die in entgegengesetzter Richtung vom Strom durchflossen werden), wie es Larsen (a. a. O.) angegeben hat, sowie eines geradlinig ausgespannten Gefälldrahtes mit parallel geführter Zuleitung.

daß der Betrag der Stromdichte gleich der Länge des Radiusvektors, ihre Phase gleich dem Winkel ist, den dieser Radiusvektor mit einer festen Geraden, z. B. der reellen (R-)Achse bildet.

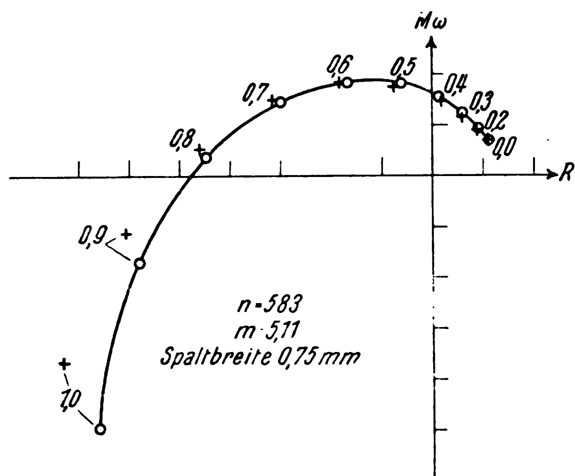


Fig. 6.

In den Figuren bedeuten die Kreuze die in den angeschriebenen Entfernungen von der Achse (in cm) experimentell gemessenen Stromdichten. Zum Vergleich sind als Kreise die rechnerisch sich ergebenden Punkte eingetragen und durch eine Kurve verbunden; die Rechnung ist ausgeführt unter Benutzung der Kelvinschen Funktionen *ber x* und *bei x* (Besselsche Funktionen mit dem Argument $x \cdot \sqrt{-i}$) mit

$$x = m \cdot r; \quad m = \sqrt{\frac{4\pi\mu\omega}{\sigma}},$$

worin bedeuten

r = Abstand von der Achse des Leiters,
$\omega = 2\pi\nu$ = Kreisfrequenz,
μ = magnetische Permeabilität (hier = 1),
σ = spez. Widerstand in elektromagnetischen C.G.S.-Einheiten (bei dem benutzten Kupferleiter gemessen zu
$1{,}76 \cdot 10^{-6}\,\Omega\,\text{cm} = 1760$ C.G.S.).

Wie die Figuren zeigen, wird die theoretische Verteilung der Stromdichte durch die Messungen qualitativ und größenordnungsmäßig gut wiedergegeben; zahlenmäßig sind Abweichungen bis zu 18 Proz. in dem Amplitudenverhältnis und 10 Proz. in der Phasenverschiebung vorhanden. Diese Abweichungen werden offenbar durch den Spalt verursacht, der naturgemäß die Stromverteilung merklich stören muß; das wird bestätigt durch die mit kleinerer Spaltweite aufgenommene Fig. 6, bei der die Abweichungen erheblich geringer sind[1]).

6. Es wurden auch Messungen an Eisenstäben versucht. Hier tritt jedoch eine grundsätzliche Schwierigkeit auf. Während nämlich bei nichtmagnetischem Material der Einfluß des Luftspaltes nur darin besteht, daß das magnetische Feld des dem Luftspalt entsprechenden Stromstreifens in Wegfall kommt und dadurch die Störung nur gering bleibt, ruft der Luftschlitz bei magnetischem Material eine Störung von ganz anderer Größenordnung hervor, weil er den Weg der magnetischen Kraftlinien unterbricht und dadurch die Feldverteilung von Grund auf ändert in dem Sinne, daß das Magnetfeld und damit auch die Stromverteilung in jedem der beiden Halbzylinder nahezu unabhängig von dem andern sich so ausbildet, als ob der andere nicht vorhanden wäre. Infolgedessen mißt man mit den Sonden etwas ganz anderes als die Stromverteilung in einem Kreiszylinder, und so erklärt es sich, daß man mit der vorstehend beschriebenen Methode bei Eisenstäben nur eine schwache Andeutung des Skineffekts findet, obwohl er nach der Theorie sehr viel stärker als bei Kupfer ausgeprägt sein müßte. Man kann die Methode zwar etwas verbessern dadurch, daß man den Sondenträger, statt aus Hartgummi, aus Eisen macht[1]) und so den Luftschlitz von 1 mm auf etwa $^1/_{10}$ mm verkleinert, aber auch dann ist der magnetische Widerstand des Schlitzes immer noch 5—10 mal so groß wie der des übrigen Kraftlinienweges, so daß die Methode für Messungen auch dann noch unbrauchbar ist. Immerhin läßt sich so wenigstens qualitativ demonstrieren, daß infolge der hohen Permeabilität des Eisens der Skineffekt trotz des höheren spezifischen Widerstandes vergrößert wird. Eine zahlenmäßig einwandfreie Messung ist jedoch nur möglich, wenn die Weite des Luftschlitzes auf etwa $^1/_{1000}$ mm verringert wird. Solche Messungen sind im Gange.

Bei dieser Gelegenheit sei noch eine Beobachtung erwähnt, die den Einfluß des Schlitzes bei Eisenzylindern und damit den Mechanismus der Stromverdrängung in augenfälliger Weise demonstriert: die durch das Einschieben des eisernen Sondenträgers, d. h. Ausfüllen des Luftschlitzes bewirkte Ausbildung der normalen Stromverdrängung und die dadurch hervor-

---

1) Daß bei der größeren Spaltweite von 1,0 mm (Fig. 4 u. 5) die gemessenen Punkte auf der berechneten Kurve liegen, ist offenbar eine zufällige Erscheinung, denn bei der kleineren Spaltweite (Fig. 6) weichen die gemessenen Punkte auch seitlich von der Kurve ab. Immerhin ist es bemerkenswert, daß bei den Figuren 4 u. 5 durch Wahl eines um etwa 6 Proz. kleineren *m* die Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung bis auf wenige Prozente zum Verschwinden gebracht werden können.

1) Um Störungen durch Ströme in den aus dem Schlitz herausragenden Teilen des Sondenträgers zu vermeiden, muß dieser mit Querschlitzen versehen sein.

gerufene Widerstandserhöhung des Eisenstabes zeigte sich deutlich an dem in den Primärkreis des Transformators eingeschalteten Hitzdrahtstrommesser, dessen Ausschlag dabei um etwa 5 Proz. zurückging. Dabei waren die Wandflächen des Schlitzes und der Sondenträger nur unvollkommen plan, so daß sich der Effekt durch genaue Bearbeitung der Flächen leicht steigern lassen dürfte.

7. Zusammenfassung und Schluß. Im Vorstehenden habe ich eine Methode beschrieben, die mittels Sondenmessungen die Stromverteilung in einem zylindrischen Leiter bei Wechselstrom zu ermitteln gestattet; die Fehlerquellen wurden diskutiert und insbesondere der Einfluß des Schlitzes, der bei Leitern aus ferromagnetischem Material eine erhebliche Störung hervorrufen kann, erörtert. Gleichzeitig hoffe ich gezeigt zu haben, ein wie ausgezeichnetes Hilfsmittel der komplexe Kompensator nach Larsen für Messungen aller Art an Wechselströmen bildet. Diese Methode ist bisher in den Handbüchern der Meßtechnik (z. B. Kohlrausch, Jäger) unverdient stiefmütterlich behandelt worden; damit möge die etwas ausführliche Darstellung gerechtfertigt werden, die, wie ich hoffe, dazu beitragen wird, der Larsenschen Methode in der meßtechnischen Literatur den Platz zu verschaffen, der ihr gebührt.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. Juli 1925.)

Ein automatisch arbeitendes Registrierphotometer.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin zu Frankfurt a. M. [Direktor: Prof. Dr. F. Dessauer.])

Von E. Albrecht u. M. Dorneich.

Übersicht.

Es wird ein mit verhältnismäßig geringen Mitteln herzustellendes Photometer beschrieben, welches geeignet ist, kontinuierlich verlaufende photographische Schwärzungen in Streifen von erheblicher Länge mit einer Thermosäule in automatischem Betriebe zu messen und die Thermoströme selbsttätig zu registrieren; es kann aber auch für die Auswertung von Spektrogrammen benutzt werden.

Im hiesigen Institut sind seit mehreren Jahren Untersuchungen über die Verteilung der Intensität von Röntgenstrahlen in der Tiefe des menschlichen Körpers auf photographischem Wege im Gange. Die zur Berechnung benutzten Schwärzungen von Filmen sind bisher mit einem Polarisations-Photometer in subjektiver Ablesung ausgemessen worden. Bei der Unzahl von auszuwertenden Filmstellen jedoch war die Durchführung der subjektiven Messung sehr langwierig und anstrengend. Um sie durch eine automatische Registrierung zu ersetzen, sandten wir versuchsweise eine Serie von Filmen an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zur Ausmessung und erhielten von dort den Bescheid, daß sich die starke, kontinuierliche Schwärzung unserer Filme für die Auswertung im dortigen Registrierphotometer nicht eigne.

Wir sahen uns daher vor die Aufgabe gestellt, selbst ein solches Photometer zu bauen, und entschieden uns für die Ausmessung mittels der Thermosäule nach der Mollschen Methode: ein durch die verschiedenen Schwärzungen des Films mehr oder weniger geschwächter Lichtstrahl verursacht beim Auftreffen auf eine Thermosäule verschieden große Ausschläge eines angeschlossenen Galvanometers; diese werden auf photographischem Papier registriert. In der Ausführung hielten wir uns an das nach derselben Methode im Aachener Physikalischen Institut von Weber gebaute Registriermikrophotometer. Die dort zur Ausmessung von Spektrallinien getroffene Anordnung wurde jedoch zur Anpassung an den hier vorliegenden Zweck etwas modifiziert, da es sich für uns um die Ausmessung größerer Röntgenfilmstreifen von bis zu 36 cm Länge und kontinuierlich verlaufender — infolge des doppelseitigen Begusses mit lichtempfindlicher Schicht — teilweise sehr starker Schwärzungen handelt. Fig. 1 zeigt unsere Anordnung in schematischer Darstellung.

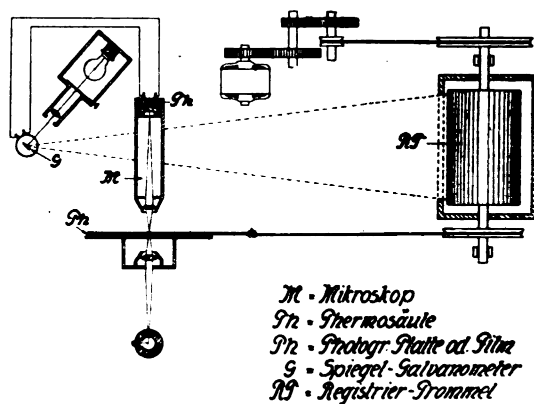


Fig. 1.

Eine Beschreibung der Apparatur dürfte für gelegentliche anderwärtige Wiederholung Interesse finden. Die holländische Firma Kipp & Zonen (Delft) hat zwar inzwischen die Herstellung ähnlicher Photometer aufgenommen, doch wird die Anschaffung eines solchen den deutschen Instituten vorerst aus finanziellen Gründen nicht möglich sein.

Wir benutzten als Fundament für den beweglichen Filmhalter ein zur Verfügung stehendes, 1,30 m langes Bett einer nicht mehr verwendeten Drehbank, deren Führungsprismen auf 0,1 mm genau eben überhobelt wurden. Das Drehbankbett ruht auf Eisenrohren, die in den Betonfußboden eingelassen sind, und ist außerdem, um vor Schwingungen gesichert zu sein, an beiden Enden mit Eisenlaschen verschraubt, die in die Steinwand des Aufstellungsraums einzementiert sind. Der Filmhalter besteht aus zwei planparallel zugerichteten Stahlplatten von je 400 × 80 qmm Größe und 2,5 mm Stärke mit einem fast die ganze Länge der beiden Platten durchziehenden Schlitz von 8 mm Breite. Der auszumessende Film, gegebenfalls auch die Glasplatte einer Spektralaufnahme, wird so zwischen diese Platten gelegt, daß der zu messende Streifen in die Schlitzmitte zu liegen kommt, und die Platten dann mit 6 Schrauben zusammengedrückt. Der Halter wird nun in senkrechter Lage in ein Gestell geschoben und zur Vermeidung der Durchbiegung nur an möglichst geringer Fläche befestigt, indem er an zwei Stellen mittels kugelig abgerundeter Schraubenmutter gegen die Kante einer keilförmig zugespitzten Stütze gedrückt wird. Dieses Gestell ist als Wagen ausgebildet und läuft auf 4 Rollen auf den Prismen des Drehbankbettes vor dem Objektiv eines Mikroskops vorbei. Fig. 2 zeigt das Gestell mit eingesetztem Filmhalter.

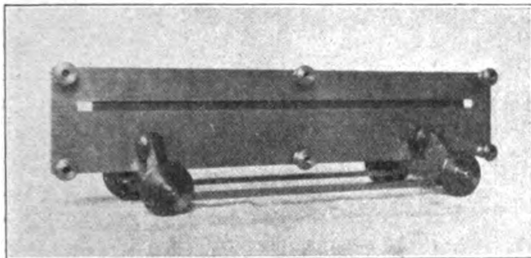


Fig. 2.

Für den Zweck dieses Photometers genügt jedes einfachste Mikroskop. Das hier verwendete ist uns in entgegenkommender Weise von der Firma Seibert in Wetzlar zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Es besteht aus einem Objektiv Nr. 1 (= 7 ×) und einem Okular Nr. 3 (= 10 ×). Das letztere ist in den Tubus nur eingeschoben, sodaß es sich leicht herausnehmen läßt. Der übliche der Beleuchtung des Gesichtsfeldes dienende Hohlspiegel ist entfernt und statt dessen ein zweites Mikroskopobjektiv, völlig dem ersten gleichend, jedoch in umgekehrter Lage unter dem Objektträgertisch befestigt. Dieses Mikroskop ist durch 3 Schrauben im Fuße seines Stativs in horizontaler Lage auf einer starken eisernen Vertikalstrebe befestigt, die fest mit dem Drehbankbett verbunden ist.

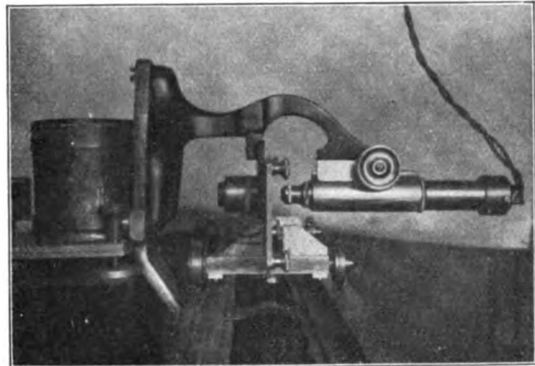


Fig. 3.

Wie Figur 3 zeigt, liegt das Mikroskop quer zur Längsrichtung des Drehbankbettes über diesem, und der Wagen führt den Filmhalter fast streifend vor dem Objektivträgertisch vorbei, mit dem Schlitz unmittelbar vor dem Objektiv.

Die Thermosäule ist nach derselben Art gebaut, wie die von Moll[1]) benützte, bei der Firma Kipp & Zonen in Delft (Holland) hergestellt. Sie besteht aus 18 Elementen aus Konstantan- und Manganinstreifen von 7 μ Dicke und etwa 30 Ω Gesamtwiderstand; sie ist in einen Messingzylinder von 6 mm lichter Weite eingebettet und von einer Messingkappe mit verstellbarem Spalt bedeckt. Sie kann nach Entfernung des Mikroskopokulars an dessen Stelle in den Tubus eingesetzt werden, wie Fig. 3 zeigt. Als Lichtquelle für die Thermosäule dient eine kleine gasgefüllte Halbwattlampe, wie sie für Automobilscheinwerfer gebraucht wird (Osram, 6 Volt, 50 Watt, 83 HK). Der Wolfram-Glühfaden ist derart zu einer geraden Spule aufgerollt, daß eine rechteckige Leuchtfläche von 8 × 1,2 qmm entsteht. Diese wird durch das unter dem Objektträgertisch befestigte Objektiv in etwa 7 facher Verkleinerung mitten zwischen die beiden Silberschichten des Films abgebildet. Die so beleuchtete Filmstelle wird nun durch das Mikroskopobjektiv unter 7 facher Vergrößerung, also wieder in natürlicher Größe des Glühfadens, genau an derjenigen Stelle im Mikroskoptubus abgebildet, an welcher nach Entfernung des Okulars die Thermosäule ein-

1) W. I. H. Moll, Proc. Phys. Soc. London **33**, 207, 1921.

gesetzt wird. (Bei der Ausmessung von Spektralaufnahmen wird sich empfehlen, eine kleine Schlitzblende im Objektträgertisch unmittelbar vor der photographischen Platte anzubringen, damit die beleuchtete Stelle der photographischen Schicht die Breite einer Spektrallinie nicht übersteigt.)

Schwierigkeiten bereitete anfangs die Lichtintensität, die infolge der starken Lichtabsorption durch die doppelte Silberschicht des Films zur Erzielung der gewünschten Thermoströme nicht ausreichte. Um die auf die Thermosäule fallende Lichtmenge zu erhöhen, wurde zunächst die Lampe äußerlich versilbert, sodaß nun das von der Lampe ausgehende Licht, soweit es nicht im Spiegel absorbiert wurde, nur durch einen kleinen freigelassenen Spalt austreten konnte und somit zum größten Teile auf den Film und in die Thermosäule fallen mußte. Nachdem jedoch der Silberspiegel infolge der starken durch die Lampe entwickelten Hitze mehrmals verdampft war, wurde die Lampe in ein mit Quecksilber gefülltes Eisengefäß eingetaucht. Das Quecksilber bildet nun mit seiner inneren Oberfläche ebenfalls einen Hohlspiegel um die Glasglocke der Lampe und führt zugleich die entwickelte Hitze gut nach außen. Ein vor den Eisentopf gesetzter Ventilator hält die Temperatur des Quecksilbers dauernd auf etwa 40^0 C. Fig. 3 zeigt den Lampentopf und daneben die Mündung des rechteckigen Windrohrs. Der Austritt des Lichtes wird durch ein zwischen die Glaskugel der Lampe und einen Schlitz in der Gefäßwand dicht eingekittetes Röhrchen ermöglicht. Auf diese Weise läßt sich ein Ausschlag des Galvanometers erzielen, der das Fünffache des mit frei aufgestellter Lampe zu erreichenden beträgt.

Als Meßinstrument für den Thermostrom wird ein Drehspul-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun benützt, dessen Empfindlichkeit etwa $1{,}35 \cdot 10^{-7}$ Amp. (pro 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) beträgt. Der nicht benützte Teil der Spule wurde über einen geeigneten Widerstand von 251 Ω geschlossen und dadurch nahezu vollständig aperiodische Einstellung des Spiegels in etwa 5 Sek. erreicht. Der Lichtzeiger für das Galvanometer entsteht dadurch, daß ein sehr hell beleuchteter Spalt durch eine einfache Brillenlinse von $+4$ Dioptrien über den Galvanometerspiegel auf die Registriertrommel abgebildet wird. Die Entfernung zwischen Galvanometerspiegel und Trommel beträgt 4 m. Als Lichtquelle für die Beleuchtung des Spaltes hat sich die Osrampunktlichtlampe (Wolframbogenlampe, in die Glasglocke einer gewöhnlichen Metallfadenglühlampe eingeschlossen) als sehr bequem und ausreichend erwiesen. Sie befindet sich in einem lichtdicht abgeschlossenen Blechgehäuse, das mit Luftkühlung versehen ist und den Spalt und die Linse trägt.

Die Registriertrommel besteht aus einem Messingzylinder von 16 cm Weite und 30 cm Länge. Sie befindet sich in einem Holzkasten mit lichtdicht schließendem Deckel. Auch die beiden Längswände sind auseinanderklappbar befestigt, um das Auflegen des Registrierpapiers im Dunkeln zu erleichtern. Die dem Galvanometer zugekehrte Wand enthält einen Schlitz von der Länge der Trommel, der durch eine Deckelklappe verschlossen werden kann. Innerhalb sind auf diesem Schlitz 2 Blechbänder verschiebbar so angebracht, daß ein Längsspalt von 0,3 mm Öffnung eingestellt werden kann.

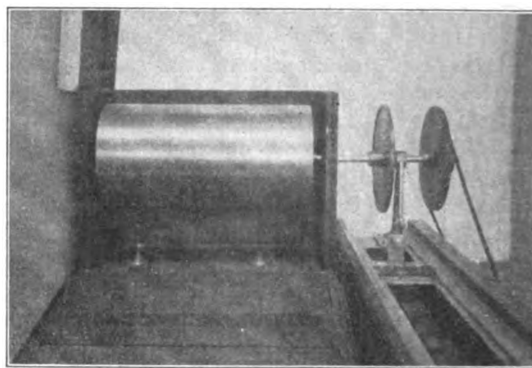


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt den Trommelkasten mit hochgeschlagenem Deckel und nach vorn heruntergeklappter Schlitzwand. Durch Regulieren des Heizstroms der Mikroskoplampe können die Thermoströme so beeinflußt werden, daß der Maximalausschlag des Lichtzeigers auf der Trommel 29 cm nicht überschreitet. Der Lichtzeiger trifft durch den Spalt vor der Trommel auf das photographische Papier, das durch darumgelegte Ringe aus Gummifaden auf der Trommel befestigt ist. Wir benötigen das hochempfindliche Bromsilber-Registrierpapier „M" der Firma Dr. Stolze & Co. (Charlottenburg), dessen Beschaffung uns in dankenswertem Entgegenkommen die Helmholtz-Gesellschaft ermöglicht hat. Die Trommelachse ist in zwei Lagern geführt, die fest mit dem Drehbankbett verbunden sind, und trägt ein auswechselbares Messingrad mit Rille, worin sich ein Stahldraht bei Drehung der Trommel aufwickelt, der den Wagen des Filmhalters unter dem Mikroskop fortbewegt.

Die Bewegung der Trommel erfolgt mittels Riemenantriebs durch einen kleinen Grammophonmotor mit variabler Zentrifugalregulierung, dessen

Umdrehungsgeschwindigkeit durch Schneckenräder und die Riemenscheiben im Verhältnis 1 : 5000 auf die Trommel übertragen wird. Auf diese Weise ist ermöglicht, die Bewegung der Trommel so zu regulieren, daß sich das Registrierpapier in mindestens 5, höchstens 12 Sekunden um 1 mm unter dem Trommelspalt wegbewegt. Die auszumessenden Filme sind 35 cm lang; das benützte Messingrad hat, in der Rillenmitte gemessen, genau denselben Umfang wie die Registriertrommel. Es bewegt sich also der Wagen um ebensoviel unter dem Mikroskop vorwärts, wie das Registrierpapier hinter dem Trommelspalt, sodaß eine Registrierkurve von ebenfalls 35 cm Länge entsteht, die in einer Zeit von mindestens 30, höchstens 70 Min. aufgenommen werden kann. (Für Spektralaufnahmen, welche im allgemeinen bedeutend kürzer sind, können nach Belieben kleinere Rillenräder zur Kuppelung des Wagens mit der Trommel Verwendung finden. Dadurch wird bei gleichbleibender Geschwindigkeit der Trommel die des Wagens entsprechend verlangsamt, und es entsteht eine Verlängerung der Registrierkurve in der Abszissenrichtung. Die auf diese Weise erreichte Vergrößerung der Linienabstände erleichtert ihre Ausmessung bedeutend, während die Verlangsamung der Wagenbewegung der Auswertung schmaler Linien nur günstig sein kann.)

Die ganze Einrichtung ist in einem lichtdichten Verschlage im untersten Stockwerke des Instituts untergebracht, so daß sich Erschütterungen des Gebäudes kaum bemerkbar machen.

Die Bewegung der Trommel und des Wagens geschieht durch einen Wechselstrommotor, die Mikroskoplampe wird durch Akkumulatoren geheizt, die Punktlampe vor dem Galvanometer sowie der Motor des Ventilators mit Gleichstrom betrieben. Um diese drei Stromkreise nach vollständigem Durchlaufen des Films unter der Thermosäule selbsttätig auszuschalten, wird durch geeignet am Wagen angebrachten Kontakt ein Relais betätigt, sodaß sich die Anwesenheit einer die Apparatur während des Betriebes bedienenden Person erübrigt.

Die verschiedenen Fehlerquellen sind soweit als möglich überwunden. Die Trägheit der Thermosäule ist geringer als 2 Sek., die des Galvanometers geringer als 5 Sek., sodaß die endgültige Einstellung des Lichtzeigers in weniger als 7 Sek. erfolgt sein muß. Die Fortbewegungsgeschwindigkeit des Filmhalters ist so bemessen, daß dieses Nacheilen des Lichtzeigers eine seitliche Verschiebung der Registrierkurve um etwa einen halben Millimeter bedeutet; da sie konstant bleibt, verändert sie die Kurvenform nicht. Der durch den Lichtzeiger gezogene Strich hat eine Breite von etwa 1/2 mm; er ist so scharf begrenzt, daß sich die Lage der Mittellinie genau genug entnehmen läßt.

Die Kurve zeigte zunächst auch bei stillgestelltem Film, also konstant bleibender Schwärzung, feine Zacken; diese schienen in erster Linie von der Inkonstanz der Lichtemission der Mikroskoplampe herzurühren, die anfänglich mittels eines Vorschaltwiderstandes an die städtische Netzspannung gelegt war, deren Schwankungen auf diese Weise registriert wurden. Wir sahen uns daher genötigt, zur Heizung durch Akkumulatoren überzugehen. Auch jetzt noch bemerkbare feine Zacken der Kurve verschwanden völlig, als das gesamte Mikroskop und ein Teil der Drahtleitung zum Galvanometer zum Schutze gegen Temperaturschwankungen der Umgebung in Watte gepackt waren.

Um die Apparatur zu eichen, genügt es, einen Film mit einer Reihe von Punkten bekannter Schwärzung auszuphotometrieren und die erhaltenen Ausschläge über den zugehörigen Schwärzungen als Abszissen zu einer Kurve zu vereinigen. Diese Eichkurve zeigt einen sehr steilen Anstieg im Bereiche geringer Schwärzungen, um sich später stark abzuflachen. Die Apparatur hat somit die höchste Empfindlichkeit für Stellen geringster Schwärzung. Dies geht in anschaulicher Weise aus Fig. 5 hervor,

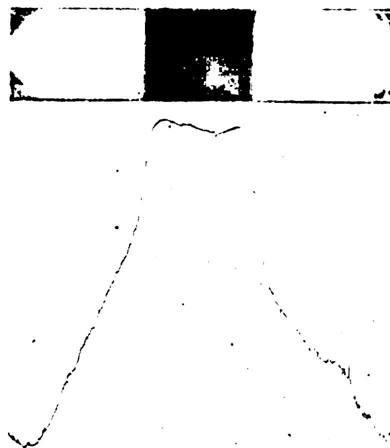


Fig. 5.

welche als Beispiel einen ausphotometrierten Film und rechts daneben die erhaltene Registrierkurve zeigt. Die Zacken der Kurve erscheinen bei wiederholter Aufnahme des Films stets bis auf die kleinsten Einzelheiten genau wieder und stellen also die dem bloßen Auge nicht sichtbaren geringen Helligkeitsunterschiede an den Stellen größter Durchsichtigkeit des

Films dar. Dem mittleren, stark geschwärzten Teil des Films, der eine strichförmige Aufhellung enthält, entspricht der mittlere Kurventeil geringsten Galvanometerausschlags mit der einzelnen Spitze.

Es ist den Verff. eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Fr. Dessauer ihren besten Dank auszusprechen für die Anregung zu dem beschriebenen Aufbau, das rege Interesse am Fortschritte der Arbeit und die Überlassung der Mittel des Instituts.

(Eingegangen 14. Juli 1925.)

Zur tensoranalytischen Darstellung der Elastizitätstheorie.

Von Hans Thirring.

Zusammenfassung.

Die Grundgleichungen der Elastizitätstheorie werden unter Beuützung der Tensoranalysis auf beliebige krummlinige Koordinaten übertragen. Die physikalische Bedeutung der dabei auftretenden Tensorgrößen wird anschaulich gemacht.

Durch die Arbeiten der Relativitätsliteratur hat sich der von Ricci und Levi-Cività geschaffene absolute Differentialkalkül in weiteren physikalischen Kreisen eingebürgert und ist im Laufe des letzten Jahrzehntes unter dem Namen Tensoranalysis populär geworden. In der Tat bietet auch die Tensorschreibweise vermöge ihrer Kürze und Eleganz gewisse Vorteile. Vor allem lassen sich mit ihrer Hilfe die physikalischen Grundgleichungen ohne weiteres in eine für alle Koordinatensysteme gültige allgemein kovariante Form bringen. Die Relativitätstheorie macht davon ausgiebigen Gebrauch, indem sie die Grundgesetze allgemein kovariant gegenüber beliebigen Transformationen der Raum — Zeitkoordinaten schreibt. Im Rahmen der klassischen Physik wird man sich dagegen mit der Kovarianz gegenüber beliebigen Transformationen der Raum-Koordinaten allein begnügen. Das natürlichste Anwendungsgebiet der Tensoranalysis innerhalb der klassischen Physik ist dabei die Elastizitätstheorie, aus der ja der Tensorbegriff ursprünglich hervorgegangen ist.

Dem Verfasser ist nun bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur aufgefallen, daß keine Darstellung der Elastizitätstheorie in allgemein krummlinigen Koordinaten existiert, die von der Bezeichnungsweise und den Lehrsätzen der Tensoranalysis konsequenten Gebrauch macht. Ricci und Levi-Cività bringen zwar am Schlusse ihrer grundlegenden Arbeit über den absoluten Differentialkalkül[1]) eine ganz kurze diesbezügliche Bemerkung, ohne jedoch auf die anschauliche Bedeutung der vorkommenden physikalischen Größen einzugehen. Die übrigen Darstellungen der Elastizitätstheorie in krummlinigen Koordinaten[2]) beschränken sich nun meist auf krummlinige Orthogonalkoordinaten und verwenden zudem im allgemeinen eine schwer verständliche Symbolik, die von der jetzt geläufigen Tensorschreibweise abweicht. Es scheint daher nicht unangebracht zu sein, eine kurze Darstellung der elastischen Grundgleichungen in beliebigen krummlinigen Koordinaten unter Verwendung der Tensorsymbolik zu bringen, wie sie vom Verfasser für Vorlesungszwecke benutzt wird. Eine solche Darstellung eignet sich einerseits gut als Anwendungsbeispiel für die Tensoranalysis und andererseits führt sie auf kürzestem Wege zu allgemeinen Formeln, die zur Behandlung spezieller Probleme der Elastizitätstheorie in irgendwelchen Koordinaten benützt werden können. Vorausgesetzt ist die Kenntnis der elementaren Elastizitätstheorie und der Rechenregeln der Tensoranalysis. Wir bezeichnen die allgemein krummlinigen Koordinaten mit x^i $(i = 1, 2, 3)$ und die Koeffizienten des Linienelementes mit g_{ik},

§ 1. Der Deformationstensor.

Zwei unendlich benachbarte Punkte A und B eines elastischen Körpers sollen vor der De-

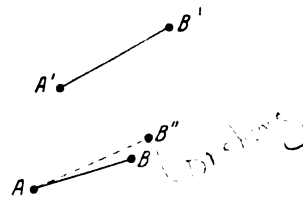


Fig. 1.

formation die Koordinaten x^i und $x^i + dx^i$ $(i = 1, 2, 3)$ haben; das Quadrat ihres Abstandes ist dann

$$ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k.$$

Infolge der Deformation wandern die beiden Punkte nach A' bzw. B' mit den Koordinaten

$$x^i + \delta x^i, \text{ bzw. } x^i + \delta x^i + dx^i + \delta dx^i.$$

---

1) Ricci und Levi-Cività, Mathem. Ann. **54**, 125, 1901.

2) G. Lamé, Leçons sur les Coordonnées curvilignes, Paris 1859; E. Beltrami, Tor. Mem. (3), **1**, 461, 1871; M. Abraham, Enzykl. d. math. Wiss., IV, **14**, 20; L. Maurer, Arch. d. Math. u. Phys. **6**, 1, 1904; Love-Timpe, Lehrb. der Elastizität. Teubner 1907, § 19; O. Tedone, Enz. d. math. Wiss. Bd. IV, 2 II, Heft 1, S. 71; Th. Pöschl, Mathem. Zeitschr. **11**, 89, 1921.

Unter Berücksichtigung von

$$\delta d x^i = d\delta x^i = \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} d x^k \qquad (1)$$

findet man für die durch die Deformation verursachte Änderung des Abstandsquadrates den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}\delta(d s^2) \\ &= \left(\frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\delta x^k}\right) d x^i d x^k \\ &= C_{ik} d x^i d x^k \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

mit

$$C_{ik} = \frac{1}{2}\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^k}. \qquad (3)$$

C_{ik} ist ein kovarianter Tensor zweiten Ranges, da sein inneres Produkt mit den binären Produkten der Koordinatendifferentiale auf den Skalar $\frac{1}{2}\delta(d s^2)$ führt.

Wir bilden den zu C_{ik} gehörigen symmetrischen Tensor D_{ik}

$$\left.\begin{aligned} D_{ik} &= \frac{1}{2}(C_{ik} + C_{ki}) \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m}\delta x^m + g_{im}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^k} + g_{km}\frac{\partial \delta x^m}{\partial x^i}\right) \end{aligned}\right\}, \qquad (3\text{a})$$

für den ebenfalls gilt:

$$\frac{1}{2}\delta(d s^2) = D_{ik} d x^i d x^k.$$

Die zu D_{ik} gehörigen gemischten Tensorkomponenten heißen:

$$\left.\begin{aligned} D_k^{\,i} &= g^{im} D_{mk} \\ &= \frac{1}{2}\left(g^{im}\frac{\partial g_{mk}}{\partial x^l}\delta x^l + \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} + g^{im} g_{kl}\frac{\partial \delta x^l}{\partial x^m}\right) \end{aligned}\right\}, \qquad (3\text{b})$$

sie sind natürlich in i und k nicht mehr symmetrisch.

Aus $D_k^{\,i}$ und $d x^k$ kann man durch innere Multiplikation einen kontravarianten Tensor zweiten Ranges bilden:

$$\delta' d x^i = D_k^{\,i} d x^k. \qquad (4)$$

Diese Größe ist nicht zu verwechseln mit dem in Gl. (1) auftretenden

$$\delta d x^i = \frac{\partial \delta x^i}{\partial x^k} d x^k.$$

Die Bedeutung von $\delta' d x^i$ erkennt man durch Vergleich mit der entsprechenden Formel in cartesischen Koordinaten:

$$\begin{aligned} \delta' d x &= x_x d x + x_y d y + x_z d z, \\ \delta' d y &= y_x d x + y_y d y + y_z d z, \\ \delta' d z &= z_x d x + z_y d y + z_z d z. \end{aligned}$$

Diese Formel stellt bekanntlich die reine Deformationsverschiebung (abzüglich Translation und Drehung) dar. Unter Bezugnahme auf Fig. 1 bedeuten also:

$d x^i$ die Koordinatendifferenzen zwischen A und B,

δx^i die Koordinatendifferenzen zwischen A und A',

$d\delta x^i = \delta d x^i$ die Unterschiede zwischen den Koordinatendifferenzen von A, B und A', B'.

Um noch die Bedeutung von $\delta' d x^i$ zu verstehen, bedenken wir, daß bei der Gesamtdeformation des Körpers das Volumelement, das die unendlich benachbarten Punkte A und B enthält, eine Translation und eine Drehung erleidet und außerdem noch in sich deformiert wird. In $\delta d x^i$ ist der von dieser Drehung herrührende Teil der Relativverschiebung noch inbegriffen; $\delta' d x^i$ gibt dagegen den von der reinen Deformation allein herrührenden Anteil der Relativverschiebung an. Denken wir uns daher die Gerade $A'B'$ durch eine starre Parallelverschiebung so weit in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, daß A' wieder mit A koinzidiert. Dann denken wir uns noch die Drehung, die die Umgebung von AB bei der Deformation erlitten hatte, dadurch rückgängig gemacht, daß wir die durch A' gehenden Hauptdilatationsachsen in die ursprüngliche Stellung zurückdrehen. Durch diese gedachten Operationen gelangt B' in die Lage B''. Die Größe $\delta' d x^i$ gibt nun die Koordinatendifferenzen zwischen B und B'' an.

Das innere Produkt aus dem infinitesimalen Vektor $d x^k$ und dem Tensor $D_k^{\,i}$ gibt also die von der reinen Deformation herrührende Änderung dieses Vektors an. Wir bezeichnen darum $D_k^{\,i}$ als den Deformationstensor, seine Komponenten heißen Deformationsgrößen; in rechtwinkeligen Koordinaten gehen sie in die bekannten Ausdrücke über:

$$x_x = \frac{\partial \delta x}{\partial x}; \ \ldots \ y_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y}\right).$$

Die durch Verjüngung von $D_k^{\,i}$ gebildete Größe

$$D_i^{\,i} = \Theta \qquad (5)$$

ist ein Skalar und hat darum in beliebigen Koordinaten dieselbe Bedeutung wie in rechtwinkeligen; sie stellt die Volumsdilatation pro Volumseinheit dar. Durch innere Multiplikation mit sich selbst entsteht aus $D_k^{\,i}$ die quadratische Invariante $D_k^{\,i} D_i^{\,k}$. Sie wird in der Elastizitätstheorie häufig in der Kombination verwendet:

$$H = \tfrac{1}{2}(D_k^{\,i} D_i^{\,k} - D_i^{\,i\,2}). \qquad (6)$$

§ 2. Der Spannungstensor.

Wir führen zunächst rechtwinkelige Koordinaten x_i' ein und definieren wie üblich die Spannungskomponenten: $\Pi_i^{k'}$ ist die zur x_k'-Achse gehörige Komponente der Flächenkraft, die auf ein zur x_i'-Achse senkrecht stehendes Flächenelement wirkt. Die von den Flächenkräften $\Pi_i^{k'}$ bei der Deformation $D_k^{i'}$ pro Volumseinheit geleistete Arbeit ist bekanntlich gegeben durch den Ausdruck

$$\omega = D_k^{i'} \Pi_i^{k'}.$$

Das elastische Potential ω ist dabei sowohl seiner physikalischen Bedeutung nach als auch seiner Form nach eine Invariante. Sein Ausdruck wird daher auch in beliebigen Koordinaten lauten

$$\omega = D_k^i \Pi_i^k, \tag{7}$$

wobei D_k^i der durch die Gleichungen (3a) gegebene Deformationstensor ist und die Größen Π_i^k aus den oben für rechtwinkelige Koordinaten definierten $\Pi_i^{k'}$ durch die Transformationsformeln hervorgehen

$$\Pi_i^k = \frac{\partial x^k}{\partial x^{l'}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \Pi_m^{l'}. \tag{8}$$

Aus (7) folgt

$$\Pi_i^k = \frac{\partial \omega}{\partial D_k^i}, \tag{9}$$

von welcher Gleichung später Gebrauch gemacht werden soll.

Es handelt sich nun darum, die physikalische Bedeutung der durch die Gleichungen (8) eingeführten Größen anschaulich zu machen. Wir treffen für das folgende das Übereinkommen, daß über eingeklammerte Indizes nicht zu summieren ist. Wir formen dann Gl. (8) durch beiderseitige Multiplikation mit $\sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}$ folgendermaßen um:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_i^k &= \sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_m^{l'} \frac{\partial x^k}{\partial x^{l'}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \\ &= \left(\Pi_m^{l'} \cdot \frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i}\right)\left(\sqrt{g_{(kk)}}\,\frac{\partial x^k}{\partial x^{l'}}\right) \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Nun erinnern wir uns an folgende Beziehung: Die auf rechtwinkelige Koordinaten bezogenen Komponenten der Flächenkraft auf ein beliebig orientiertes Flächenelement mit der Normalen n sind gegeben durch

$$\Pi_m^{l'} \frac{d x^{m'}}{dn} = \Pi_m^{l'} \cos(x^{m'}, n).$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i}$$

gleich dem cos des Winkels zwischen der Tangente an die (krummlinige) Koordinatenlinie x^i und der $x^{m'}$-Achse des rechtwinkeligen Systems. Der erste Faktor des Ausdruckes (10)

$$\Pi_m^{l'} \frac{1}{\sqrt{g_{(ii)}}} \frac{\partial x^{m'}}{\partial x^i} \tag{11}$$

bedeutet also die zur rechtwinkeligen Koordinate $x^{l'}$ gehörige Komponente der Flächenkraft auf ein Flächenelement, das auf die (krummlinige) Koordinatenlinie x^i senkrecht steht. Wir denken uns in dem betrachteten Punkte O, Fig. 2, ein geradliniges schiefwinkeliges Koordinatensystem ξ^k errichtet, das die in O sich schneidenden Koordinatenlinien x^k dort tangiert. Die durch Parallelprojektion auf die schiefwinkeligen Koordinatenlinien erzeugten Komponenten der Flächenkraft erhält man, wenn man die oben angegebenen rechtwinkeligen Komponenten (11) mit $\frac{\partial \xi^k}{\partial x^{l'}}$ multipliziert und über l summiert. Nun ist aber

$$d\xi^k = \sqrt{g_{(kk)}}\, d x^k$$

und daher

$$\frac{\partial \xi^k}{\partial x^{l'}} = \sqrt{g_{(kk)}}\, \frac{\partial x^k}{\partial x^{l'}}.$$

Durch Multiplikation dieses Ausdruckes mit (11) erhalten wir aber gerade die Größe (10). Der durch (8) eingeführte Tensor Π_i^k hat also folgende physikalische Bedeutung:

$$\sqrt{\frac{g_{(kk)}}{g_{(ii)}}}\,\Pi_i^k$$

ist die durch Parallelprojektion auf die Tangente der i-ten Koordinatenlinie erzeugte Komponente der Flächenkraft, die auf ein zur k-ten Koordinatenlinie senkrecht stehendes Flächenelement wirkt. In Fig. 2 sind die betreffenden Verhältnisse für den zweidimensionalen Fall dargestellt; df ist ein auf der Koordinatenlinie x^1 senkrecht stehendes Flächenelement, OP sei der Vektor der darauf wirkenden Flächenkraft. Die Parallelprojektionen dieses Vektors auf die Tangenten der Koordinatenlinien sind OQ und OR. Nach dem oben Gesagten gilt nun

$$OQ = \Pi_1^1; \quad OR = \sqrt{\frac{g_{22}}{g_{11}}}\,\Pi_1^2.$$

Die auf ein Volumelement des deformierten Körpers wirkende Gesamtkraft setzt sich zusammen aus einer etwa vorhandenen Volumkraft und aus der Resultierenden der an der

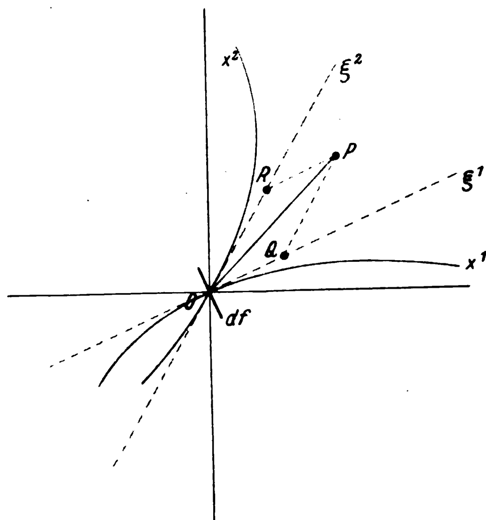


Fig. 2. Komponenten des Spannungstensors in krummlinigen Koordinaten.

Oberfläche des Volumelementes wirkenden Flächenkräfte. Wir verwenden die folgenden Bezeichnungen:

f_k kovariante Komponenten der Volumkraft pro Volumseinheit;

p_k kovariante Komponenten der Resultierenden aus den an der Oberfläche des Volumelementes angreifenden Flächenkräften, dividiert durch das Volum dieses Elementes.

In rechtwinkeligen Koordinaten ergibt sich für p_k unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes bekanntlich die Formel

$$-p_k' = \frac{\partial \Pi_k^{i'}}{\partial x^{i'}}. \qquad (12)$$

Die Verallgemeinerung dieser Formel auf beliebige Koordinaten ist gegeben durch den Ausdruck für die kovariante Tensordivergenz[1])

$$p_k = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\sqrt{g}\,\Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i, \qquad (12a)$$

wobei gesetzt ist

$$\Gamma_{ik}^l = \left\{ {ik \atop l} \right\} = g^{lm} \Gamma_{m,ik};$$

$$\Gamma_{m,ik} = \left[{ik \atop m} \right] = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{im}}{\partial x^k} + \frac{\partial g_{mk}}{\partial x^i} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^m} \right).$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für den statischen Zustand drücken das Verschwinden der Gesamtkraft $Q_k = f_k + p_k$ aus:

$$Q_k = f_k + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\sqrt{g}\,\Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i = 0. \qquad (13)$$

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 49, 769, 1916, Gl. (41).

Die bei der Verschiebung x^k gegen die Volumkräfte und Spannungen geleistete Gesamtarbeit ist gegeben durch

$$\delta W = Q_k \delta x^k.$$

Die kovarianten Kraftkomponenten Q_k spielen also dieselbe Rolle wie die meist auch mit Q_k bezeichneten generalisierten Kräfte der Lagrangeschen Gleichungen. Man erhält daher die Bedingungen für das dynamische Gleichgewicht am einfachsten, indem man sich die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen für ein Volumelement bildet

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}^k}\right) - \frac{\partial T}{\partial q^k} = Q_k, \qquad (14)$$

wobei die q^k die kovarianten Komponenten der oben mit δx^k bezeichneten Verschiebung darstellen. Für Q_k ist der Ausdruck (13) einzusetzen; er stellt die Gesamtkraft pro Volumseinheit dar. Wir haben daher auch für T die kinetische Energie pro Volumseinheit zu setzen:

$$T = \frac{\varrho}{2}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{\varrho}{2} g_{il} \dot{q}^i \dot{q}^l. \qquad (15)$$

Durch Einsetzen von (13) und (15) in (14) erhält man nach geläufigen Umformungen[1])

$$\left. \begin{aligned} &\varrho(g_{ik}\ddot{q}^i + \Gamma_{k,il}\dot{q}^i\dot{q}^l) \\ &= f_k + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\sqrt{g}\,\Pi_k^i)}{\partial x^i} - \Gamma_{ik}^l \Pi_l^i \end{aligned} \right\}. \qquad (16)$$

Diese Gleichung stellt die allgemeine Bedingung für das dynamische Gleichgewicht elastischer Medien in beliebigen Koordinaten dar.

§ 3. Der Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationstensor.

Nach dem verallgemeinerten Hookeschen Gesetz sind die Komponenten des Spannungstensors lineare Funktionen der Deformationsgrößen:

$$\Pi_i^k = a_{il}^{km} D_m^l. \qquad (17)$$

Das elastische Potential wird dann gemäß (17) und (7)

$$\omega = a_{il}^{km} D_m^l D_k^i. \qquad (18)$$

Die Größen a_{il}^{km} stellen die gemischten Komponenten eines Tensors 4. Ranges dar. Sie heißen Elastizitätskonstanten und werden meist der Einfachheit halber mit zwei Indizes bezeichnet:

$$a_{11} \ldots a_{66}.$$

Bei Substanzen, die Symmetrieeigenschaften besitzen, ändern die Elastizitätskonstanten ihre

1) Vgl. E. T. Whittaker, Analytical Dynamics. Cambridge 1904, Ch. II, § 28.

Werte bei solchen Transformationen nicht, die den Deckbewegungen des Kristalls entsprechen. Die simultane Forderung der Kovarianz von a_{il}^{km} gegenüber beliebigen Transformationen und der Invarianz jeder einzelnen Komponente gegenüber der Transformationsgruppe der Deckbewegungen führt bekanntlich zu der Bedingung, daß einzelne von den Elastizitätskonstanten verschwinden müssen, während andere einander gleich werden, so daß sich ihre Zahl immer mehr reduziert, je höher die Symmetrie des Kristalls ist, bis schließlich für den isotropen Körper nur mehr die beiden Elastizitätskonstanten a_{11} und a_{12} übrig bleiben.

Bei Verwendung rechtwinkeliger Koordinaten heißt der Ausdruck für das elastische Potential eines isotropen Körpers bekanntlich:

$$2\omega = a_{11}\Theta^2 + 2(a_{11} - a_{12})H, \tag{19}$$

wobei Θ und H die durch (5) und (6) gegebenen Skalare darstellen. Aus der Invarianz von ω, Θ und H gegenüber beliebigen Transformationen folgt, daß auch a_{11} und a_{12} bei isotropen Körpern allgemein invariant sind, folglich stellt (19) den Ausdruck für das elastische Potential eines isotropen Körpers in beliebigen Koordinaten dar. Führt man an Stelle der Elastizitätskonstanten a_{11} und a_{12} den Elastizitätsmodul E und die Poissonsche Konstante η durch die Gleichungen ein

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \frac{E(1-\eta)}{(1+\eta)(1-2\eta)} \\ a_{12} &= \frac{E\eta}{(1+\eta)(1-2\eta)} \end{aligned}\right\}, \tag{20}$$

so geht (19) über in:

$$2\omega = \frac{E}{1+\eta}\left(\frac{1-\eta}{1-2\eta}\Theta^2 + 2H\right). \tag{19a}$$

Für das Folgende ist es jedoch am zweckmäßigsten, den Ausdruck für das elastische Potential durch Elimination von H mittelst (6) so umzuformen:

$$2\omega = a_{12}\Theta^2 + (a_{11} - a_{12})D_k^i D_i^k. \tag{19b}$$

Der gewünschte Zusammenhang zwischen Spannungstensor und Deformationstensor ergibt sich dann aus (9) und (19b)

$$\Pi_i^k = \delta_i^k a_{12}\Theta + (a_{11} - a_{12})D_i^k, \tag{21}$$

wobei $\delta_i^k = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}$ bedeutet.

Um die Gleichungen (21) nach den Deformationsgrößen aufzulösen, bildet man zunächst durch Verjüngung von (21) den zum Spannungstensor gehörigen Skalar

$$\left.\begin{aligned} \Pi = \Pi_i^i &= 3a_{12}\Theta + (a_{11} - a_{12})D_i^i \\ &= (a_{11} + 2a_{12})\Theta, \\ \Theta &= \frac{\Pi}{a_{11} + 2a_{12}} \end{aligned}\right\}. \tag{22}$$

Dies gibt in (21) eingesetzt

$$\Pi_i^k = \delta_i^k \frac{a_{12}\Pi}{a_{11} + 2a_{12}} + (a_{11} - a_{12})D_i^k.$$

und nach D_i^k aufgelöst

$$D_i^k = \frac{1}{a_{11} - a_{12}}\left(\Pi_i^k - \delta_i^k \frac{a_{12}\Pi}{a_{11} + 2a_{21}}\right). \tag{23}$$

Führt man an Stelle von a_{11} und a_{12} wieder E und η ein, so erhält man

$$D_i^k = \frac{1}{E}\{(1+\eta)\Pi_i^k - \delta_i^k \eta \Pi\}. \tag{23a}$$

Die Gleichungen (21), (23) bzw. (23a) geben in beliebigen Koordinaten den Zusammenhang zwischen Spannungstensor und Deformationstensor eines ideal elastischen isotropen Körpers an.

(Eingegangen 16. Juli 1925.)

Zur Theorie der Abreißmethode.

Von J. J. Tichanowsky.

§ 1. Die Abreißmethode, welche eine von den ältesten Methoden der Bestimmung der Kapillarkonstanten (eine von den ersten Bestimmungen der Kapillarkonstanten nach dieser Methode scheint von Taylor am Anfang des 18. Jahrhunderts gemacht zu sein) ist, wurde sehr lange Zeit in ungenügend strenger theoretischer Form angewendet. Sogar jetzt wird die Theorie der Abreißmethode in einigen der allbekannten Handbücher der Physik ganz unrichtig dargestellt. Eine vollständige Übersicht der Theorie dieser Methode gibt es nicht. Wir halten es daher für nicht unnützlich, eine Übersicht der Theorie verschiedener Fälle der Abreißmethode vorzulegen. Die Bezeichnungen sind in allen Formeln die gleichen, sie sind abgeändert gegen die Bezeichnungen der Autoren.

Das Abreißproblem in seiner allgemeinsten Form kann, wie bekannt, folgendermaßen gefaßt werden. Gegeben ist ein Körper, der durch die gegebene Flüssigkeit benetzt wird und welcher, mit dieser Flüssigkeit in Berührung gebracht und etwas nach oben gehoben, eine gewisse Flüssigkeitsmenge nach sich zieht; diese Menge nimmt bei der Änderung der Hebungshöhe des Körpers bis zu einem Wert zu, bei welchem das Gewicht der gehobenen Flüssig-

keit ihr Maximum erreicht und infolgedessen ein Abreißen der Flüssigkeit von dem Körper stattfindet. Für einen beliebigen Moment wird das Gewicht der durch den Körper gehobenen Flüssigkeit durch die Gleichung

$$p = vs \tag{1}$$

ausgedrückt, wo v das Volumen der gehobenen Flüssigkeit, s ihr spezifisches Gewicht ist[1]).

Die Grundlage der Abreißmethode bildet, wie bekannt, der Umstand, daß v eine Funktion der Kapillarkonstante der Flüssigkeit a^2 ist. Außerdem ist v eine Funktion der Hebungshöhe (h) irgendeines Punktes des Körpers über dem Flüssigkeitsniveau[2]) und auch gewisser Größen, welche die Form und die Dimensionen des Körpers charakterisieren. Für den Moment der Abreißung ist

$$\frac{dp}{dh} = 0. \tag{2}$$

Die Gleichungen (1) und (2) gestatten uns, H (Wert h für Moment der Abreißung) zu eliminieren und geben uns die Relation zwischen P (Wert p für den Moment der Abreißung), s, a^2 und der Charakteristiken der Form und Dimensionen des Körpers. Diese Relation stellt eine grundlegende Formel der Abreißmethode dar, welche aus der Abreißungskraft P die Kapillarkonstante a^2 zu bestimmen erlaubt.

In allgemeiner Form kann die Lösung des Abreißproblems nicht bis zu Ende geführt werden und dieses Problem ist zurzeit nur in einigen speziellen Fällen, welche wir in annähernd geschichtlicher Reihenfolge anführen werden, gelöst worden.

1. Der Fall einer kreisförmigen Platte mit sehr großem Radius (r). Die Lösung ist von Laplace[3]) in der Form

$$P = \pi r^2 s a \sqrt{2}\left[1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right)\right] \tag{3}$$

gegeben worden, wobei er sich auf die Glieder $\frac{a}{r}$ in erster Potenz beschränkte.

1) In einigen Fällen ist es passender, die Berechnung des vollen Volumens der durch den Körper gehobenen Flüssigkeit mit der Ausrechnung des hydrostatischen Druckes, welchen der versenkte Körper erfährt, und der vertikalen Komponente der Oberflächenspannung an der Grenzlinie Flüssigkeit—Luft—Körper zu ersetzen (vgl. Leduc u. Sacerdote, C. R., 1902).

2) In einigen Fällen (s. unten) ist v außerdem Funktion von noch einigen Größen, wie Randwinkel ω und einem gewissen Winkel Θ, welchen wir als Senkungswinkel bezeichnen wollen. Indem wir entsprechende Annahmen machen werden, können wir auch dann v als eine Funktion nur von h darstellen.

3) Laplace, Sur l'action capillaire. Supplément au X. livre du traité de mécanique céleste 1806, p. 467.

Später ist Poisson[1]) auf anderem Wege zu Formel (3) gelangt.

Die strengste und genaueste Lösung des Abreißungsproblems für den Fall der Platte mit großem Radius stammt von Lohnstein[2]), welcher dieselbe in folgender Form gegeben hat:

$$P = \pi r^2 s a \sqrt{2}\left[1 - \frac{1}{3\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right) + \frac{35}{36}\left(\frac{a}{r}\right)^2 - \frac{83}{216\sqrt{2}}\left(\frac{a}{r}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{4}$$

2. Der Fall einer kreisförmigen Platte mit sehr kleinem Radius (r). Die Lösung ist von Poisson[3]) gegeben

$$P = \pi r s\left[r^2\left(\log\frac{2a\sqrt{2}}{r} - c\right) + a^2\right], \tag{5}$$

wo $c = 0{,}57721$.

3. Der Fall eines dünnen Ringes von unendlich großem Radius mit rechteckigem Querschnitt. Die Lösung ist von Cantor[4]) gegeben in der Form

$$P = \pi s (r_1 + r_2) a^2\left[1 + 4\left(\frac{n}{a}\right) + 2\left(\frac{n}{a}\right)^2\right], \tag{6}$$

wo r_1 und r_2 äußerer und innerer Radius des Ringes, $4n = r_1 - r_2$.

Eine genauere Lösung dieses Falles wurde vom Verfasser[5]) in folgender Form gegeben

$$P = \pi s (r_1 + r_2) a^2\left[1 + 4\left(\frac{n}{a}\right) + 2\left(\frac{n}{a}\right)^2 - 2\left(\frac{n}{a}\right)^3 + 2\left(\frac{n}{a}\right)^4 - 2{,}5\left(\frac{n}{a}\right)^5 + 4\left(\frac{n}{a}\right)^6 - 7{,}25\left(\frac{n}{a}\right)^7 + \cdots\right]. \tag{7}$$

4. Der Fall eines dicken Ringes mit unendlich großen Radien und rechteckigem Querschnitt. Die Lösung wurde vom Verfasser[6]) gegeben:

$$P = \pi s (r_1^2 - r_2^2) a \sqrt{2}\left[1 + \frac{1}{16}\left(\frac{a}{n}\right)^2 - \frac{5}{512}\left(\frac{a}{n}\right)^4\right]. \tag{8}$$

5. Der Fall eines Ringes von unendlichem Radius mit kreisförmigem Querschnitt. Die Lösung dieses Falles ist von Cantor[7]) gegeben,

1) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, p. 233. Paris 1831.

2) Lohnstein, Ann. d. Phys. **25**, 815, 1908.

3) Poisson, l. c., p. 239.

4) Cantor, Wied. Ann. **47**, 399, 1892.

5) Tichanowsky, diese Zeitschr. **25**, 300, 1924.

6) Ebenda. In der Formel für den dicken Ring, welche in der zitierten Arbeit angeführt wurde, haben sich einige Fehler eingeschlichen, darum führen wir jetzt diese Formel in berichtigter Form an.

7) Cantor, l. c.

welcher drei Gleichungen, die die Abreißungskraft (P), die Hebungshöhe (x) des niedrigsten Punktes des Ringes im Moment der Abreißung, die Oberflächenspannung (α), den Randwinkel (ω) und den Senkungswinkel (Θ) enthalten, aufstellte. Wenn man experimentell P und x bestimmt, so geben diese drei Gleichungen die Möglichkeit prinzipiell α, ω und Θ zu bestimmen. Die Lösung der Aufgabe ist nicht bis zur praktisch anwendbaren Formel geführt worden, aber sie ist allgemeiner gestellt, als von den Autoren, die diese Frage weiter bearbeitet haben.

P. Lenard[1]) hat die Lösung dieses Problems für den Fall eines sehr dünnen Ringes und bei der Annahme, daß der Randwinkel gleich Null ist, gegeben. Trotz der Üblichkeit dieser Annahme für den Fall des völligen Benetzens, soll sie allerdings nicht anders als eben als eine Annahme angesehen werden[2]). Lenard hat die Lösung des Abreißungsproblems eigentlich für den Fall eines geraden Stäbchens mit kreisförmigem Querschnitt gegeben, wobei diese Lösung auch für den Fall eines Ringes mit unendlichem Radius anwendbar ist. Indem er freilich eine annähernde Lösung des Problems gibt, beschränkt sich Lenard, streng genommen, nur auf die ersten Potenzen des Radius (ϱ) des Ringquerschnittes, was aus der Formel z. B. für die Hebungshöhe im Moment der Abreißung[3]) hervorgeht. Darum führt die Theorie Lenards eigentlich zu folgender Formel des dünnen Ringes mit unendlichem Radius und kreisförmigem Querschnitt:

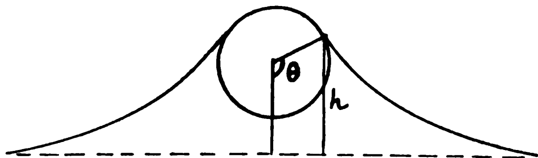
$$P = 2\pi r s a^2 \left[1 + 2\frac{\varrho}{a}\right]. \tag{9}$$

6. Der Fall eines geraden horizontalen Stäbchens mit kreisförmigem Querschnitt von sehr kleinem Radius, wobei das Stäbchen in einen rechteckigen Rahmen eingespannt ist. Das ganze System trägt den Namen des „geradlinigen Bügels". Die Lösung von Lenard sieht folgendermaßen aus[4]):

$$\left.\begin{aligned} P = P' + 2l\alpha + 2l\varrho a s\left(1 + \frac{l\varrho + R^2\pi}{2l(a+2\varrho)}\right) - \frac{1}{2}\varrho^2\pi s l + \\ + 4R\alpha\left(1 - \sqrt{1 - \frac{\varrho^2}{R^2}} - \arcsin\frac{\varrho}{R}\right) + 2R\alpha s\left[\varrho\left(2 - \sqrt{1 - \frac{\varrho^2}{R^2}}\right) - R\arcsin\frac{\varrho}{R}\right], \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wo P' die Kraft ist, welche man an den Bügel anlegen muß, um ihn in der Lage zu halten, in welcher er im Moment des Abreißens sich befand, aber bei Abwesenheit der Flüssigkeitshaut zwischen dem Stäbchen und der horizontalen Flüssigkeitsoberfläche; l-Länge des Stäbchens, R-Radius des Querschnitts des Rahmendrahtes.

§ 2. Aus der angeführten Übersicht erhellt die ungenügende Genauigkeit der Lösung des Problems des Ringes mit kreisförmigem Querschnitt. Der Verfasser legt weiter eine strengere und genauere Lösung dieses Falles (und dabei allgemeinere, da von Anfang an keine Einschränkung bezüglich des Radius des Ringquerschnittes gemacht wird) vor.



Die Figur stellt den Normalschnitt des Volumens der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit und des Ringes selbst vor. Das Volumen der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit wird durch die Relation

$$v = \pi\int_0^h (x_1^2 - x_2^2)\,dy - 2\pi r\varrho^2(\Theta - \sin\Theta\cos\Theta),$$

ausgedrückt, wo die Werte h und Θ aus der Figur verständlich sind, wobei wir den Winkel Θ aus begreiflichen Gründen der Kürze wegen den Senkungswinkel (oder Tauchwinkel) des Ringes nennen; x_1 und x_2 sind die Abszissen der äußeren bzw. der inneren Meridiankurve der Oberfläche der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit.

Wir schränken die Dimensionen des Ringes durch folgende Bedingungen ein: Die Radien des Ringes sind so groß, daß man das Integral der Gleichung der Querschnittskurve in folgender Form[5]) nehmen kann:

$$\left.\begin{aligned} x = \frac{a}{\sqrt{2}}\lg\left(\frac{a\sqrt{2} + \sqrt{2a^2 - y^2}}{y}\right) - \\ - \sqrt{2a^2 - y^2} + c. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Dann haben wir

$$x_1 = r + \varrho\sin\Theta + f(y), \quad x_2 = r - \varrho\sin\Theta - f(y),$$

wo r der „mittlere" Radius des Ringes ist, d. h. der Abstand vom Zentrum des Querschnittes bis zum Ringzentrum, $f(y)$ wird aus (11) durch

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **74**, 395. 1924.
2) Vgl. Lohnstein, l. c., S. 817.
3) Lenard, l. c., S. 392.
4) Lenard, l. c., S. 393, 391.
5) Tichanowsky, l. c.; auch Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. I.

die Bedingung gefunden, daß wir bei $y = h$ $x_1 = r + \varrho \sin \Theta$ haben.

Nach der Integration bekommen wir auf diese Weise

$$\left. \begin{aligned} v = 2\pi r h \sqrt{2a^2 - h^2} + 4\pi r \varrho h \sin \Theta - \\ - 2\pi r \varrho^2 (\Theta - \sin \Theta \cos \Theta). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Um v als Funktion nur eines einzigen Arguments zu haben, machen wir die Annahme, daß der Randwinkel = 0 ist, was, wie aus der Figur ersichtlich,

$$\operatorname{tg} \Theta = y'_{y=h}$$

gibt; indem wir y aus der bekannten Gleichung

$$\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} = \frac{2y}{a^2}$$

ableiten, bekommen wir

$$\operatorname{tg} \Theta = - \frac{h \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2 - h^2}.$$

Diese Formel erlaubt uns, aus (12) Θ und die Funktionen des Θ auszuschalten; danach haben wir für das Gewicht der durch den Ring gehobenen Flüssigkeit

$$p = 2\pi r s \left[h \sqrt{2a^2 - h^2} + 2\varrho \frac{h^2 \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2} - \right.$$
$$- \varrho^2 \arcsin \frac{h \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^2} -$$
$$\left. - \varrho^2 \frac{h (a^2 - h^2) \sqrt{2a^2 - h^2}}{a^4} \right]. \quad (13)$$

Die Bedingung

$$\frac{dp}{dh} = 0$$

gibt

$$\left. \begin{aligned} a^4 (a^2 - H^2) + a^2 \varrho H (4a^2 - 3H^2) - \\ - 2\varrho^2 (a^2 - H^2) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Infolge der Kompliziertheit der weiteren Problemlösung im allgemeinen Falle, werden wir auf den speziellen Fall uns beschränken, wo der Ring so dünn ist, daß man alle Potenzen von $\frac{\varrho}{a}$ von mehr als 3. Grade vernachlässigen kann. Indem wir unter dieser Einschränkung die Gleichung (14) lösen, bekommen wir mittels aufeinanderfolgender Annäherungen

$$H = a \left[1 + 0{,}5 \frac{\varrho}{a} - 1{,}375 \left(\frac{\varrho}{a} \right)^2 - 9 \left(\frac{\varrho}{a} \right)^3 \right],$$

was bei dem Einsetzen in (13) für die Abreißungskraft

$$P = 2\pi r s a^2 \left[1 + 2 \frac{\varrho}{a} - 0{,}5 (\pi - 1) \left(\frac{\varrho}{a} \right)^2 + \right.$$
$$\left. + 0{,}75 \left(\frac{\varrho}{a} \right)^3 \right] \quad (15)$$

gibt.

Die erhaltene Formel stellt die Lösung des Abreißungsproblems für den Fall eines dünnen Ringes mit unendlich großem Radius und mit kreisförmigem Querschnitt dar, wenn der Ring durch die Flüssigkeit vollkommen benetzt wird (Randwinkel = 0).

Es sei dazu bemerkt, daß die Gleichung (14) auch für einen anderen speziellen Fall gelöst werden kann, wenn $\frac{a}{\varrho}$ viel kleiner als 1 ist. Dann kann man die Lösung des Abreißproblems für den Fall eines dicken Ringes bekommen. Außerdem kann die Formel (13) auch für die Ableitung einer genaueren Formel als die Formel (10), im Falle des Bügels, benutzt werden.

Endlich läßt sich jedoch die wirkliche Ausführung der Methode des Ringabreißens prinzipiell nicht in den Rahmen der Formel (15) und auch (7) und (8) fassen, und zwar aus dem Grunde, weil die Theorien einen Ring von unendlichem Radius voraussetzen, was in Wirklichkeit niemals der Fall sein kann. Infolgedessen erwiesen sich die oben angeführten Formeln als nicht ganz annehmbar und müssen in passender Weise abgeändert werden. Der Verfasser hat die Absicht, in nächster Zeit die Formel der Abreißungsmethode für den Fall eines Ringes mit endlichem Radius abzuleiten.

Simferopol, Physik. Institut der Universität, Juni 1925.

(Eingegangen 6. Juli 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Optische Untersuchungen an wässerigen Elektrolytlösungen.

Von Adolf Heydweiller.

Inhalt.

Einleitung.

1. Auf mehrfache Aufforderung gebe ich im folgenden eine zusammenfassende und abschließende Darstellung von Arbeiten, die unter meiner Leitung und Mitwirkung im neuen physikalischen Institute zu Rostock ausgeführt wurden in den vier Jahren von seiner Fertigstellung 1910 bis zum Kriegsausbruch 1914. Für die Weiterführung fehlte es an Zeit, Mitteln und Hilfskräften und endlich versagte auch die eigene Leistung. Sie betreffen die Eigenschaften, vornehmlich die optischen, von wässerigen Elektrolytlösungen und hatten zum Ziel die Erlangung quantitativer Werte, die auch für die chemischen Eigenschaften der Ionen und die Stärke ihrer Verbindungen bestimmend sind. Die Ergebnisse sind zum Teil in Einzelveröffentlichungen niedergelegt, die am Schluß dieser Mitteilung zusammengestellt sind. Auf dieses Verzeichnis beziehen sich die Zahlen hinter den Namen der Mitarbeiter, die in den einzelnen Abschnitten genannt sind.

2. Lösungen und insbesondere wässerige Elektrolytlösungen sind sehr mannigfaltige Gebilde, nicht einfache Mischungen der Teile des Gelösten und des Lösenden. Vielmehr gehen bei der Lösung zahlreiche Veränderungen derselben vor: das Gelöste spaltet sich zum Teil in Ionen, diese sowie die unzersetzten Molekeln gehen unter sich und mit den Wassermolekeln Verbindungen ein unter Bildung von Polymolekeln, Hydraten, Komplexionen in größerem oder geringerem Betrage; auch die bei tieferen Temperaturen im Wasser zweifellos vorhandenen Komplexmolekeln können verändert werden. Man hat es also mit einer ganzen Reihe verschiedener Gebilde und verschiedenen Eigenschaften zu tun und Scheidungen sind notwendig, die nicht ohne hypothetische und unsichere Annahmen möglich sind. Nicht immer sind die Änderungen von beträchtlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Lösung; bei schwacher Bindung können sie sehr gering sein. Am auffallendsten ist der Unterschied zwischen den neutralen Molekeln und den Ionen des Gelösten und hier ist die Scheidung vor allem notwendig.

Eine Möglichkeit hierzu ergeben die von van't Hoff und Arrhenius eingeführten Vorstellungen über elektrolytische Dissoziation, wonach die elektrische Leitfähigkeit einen Maßstab für den Betrag derselben abgibt und die Möglichkeit, das Verhältnis der ionisierten zu den unzersetzten Molekeln in der Lösung bei jeder Konzentration zu bestimmen. Bezeichnet Λ die Äquivalentleitfähigkeit der Lösung, die mit zunehmender Verdünnung bis zu einem Grenzwert Λ_0 wächst, so sollte das Verhältnis $i = \Lambda / \Lambda_0$ den sog. Dissoziationsgrad darstellen, d. h. den Bruchteil der ionisierten und $1 - i$ den der nicht zerfallenen Molekeln. Vollständig sollte die Ionisation bei sehr großer Verdünnung sein, für die $\Lambda = \Lambda_0$ also $i = 1$ wird.

Zur Bestimmung der Ioneneigenschaften, auf die es uns ankam, boten sich zwei Wege. Man konnte so verdünnte Lösungen untersuchen, daß die Zahl und damit der Einfluß der Molekeln gegen die der Ionen hinreichend klein war; das erforderte aber eine sehr weitgetriebene Genauigkeit; denn die Unterschiede in den Eigenschaften von Lösung und Lösungsmittel, auf die es ankommt, sind nicht groß; die Dichte einer Normallösung weicht von der des Wassers nur

um Prozente ab, einer $^1/_{100}$ Normallösung also nur um Zehntausendstel; man müßte also die Genauigkeit für diese schon auf ein Millionstel und darüber treiben, um eine mäßige Genauigkeit für die gesuchten Größen zu erzielen; für die Lichtbrechung sind die Unterschiede noch kleiner — etwa $^1/_{10}$ der vorstehenden. Nun sind zwar, wie Arbeiten von F. Kohlrausch (31) und W. Hallwachs (29) über Dichte und Lichtbrechung von äußerst verdünnten Lösungen gezeigt haben, die erforderlichen Genauigkeiten in diesen Fällen wohl erreichbar — bei den meisten anderen Eigenschaften aber nicht —, auch sind die Messungen schwierig und sehr zeitraubend, was für die Erzielung eines umfangreicheren Materials hinderlich ist. Dazu kommt, daß bei großen Verdünnungen die Verunreinigungen des Wassers eine bedeutende Fehlerquelle bilden, die um so schwerer auszuschließen ist, als die Verunreinigungen der Luft in den Städten, die auch vom Wasser aufgenommen werden, fortwährend zunehmen.

Der andere Weg besteht darin, daß man versucht, aus den Eigenschaften konzentrierter Lösungen durch Extrapolation auf die der verdünnten bzw. auf die Grenzwerte bei äußerster Verdünnung zu schließen. Das gelingt nun in der Tat mit Hilfe einer einfachen Beziehung zwischen den relativen molaren oder äquivalenten Änderungen vieler Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Auflösung von Elektrolyten zu der äquivalenten oder molaren Leitfähigkeit Λ bzw. deren Verhältnis zu der Grenzleitfähigkeit Λ_0, das nach Arrhenius den Ionisationsgrad i angibt. Diese Beziehung, auf die für Dichte und spez. Wärme zuerst Magie (32) aufmerksam gemacht hat (s. Heydweiller (7)), ist nämlich eine einfach lineare

$$(1.)\quad \Delta = B + (A - B)\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = B + (A - B)\,i,$$

wenn $$(2.)\quad \Delta = 100\,\frac{f - f_0}{m f_0}$$

die erwähnte äquivalente (molare) Eigenschaftsänderung in Prozenten, f_0 und f irgendeine Eigenschaftskonstante für Wasser bzw. die Lösung von der molaren Konzentration $m\,(Mol/L)$ bei gleicher Temperatur sind, und A und B zwei Konstanten, deren Bedeutung sich unmittelbar aus der anderen Form der Beziehung (1) ergibt:

$$\Delta = A\,i + B(1 - i),$$

woraus folgt

$$A = \Delta \text{ für } i = 1,$$

d. h. für große Verdünnung,

$$B = \Delta \text{ für } i = 0,$$

und sich als unmittelbare Folgerung der Arrheniusschen Hypothese und der Annahme ergibt, daß die Wirkungen der gelösten Molekeln und die der Ionen sich additiv zusammensetzen. Denn $1 - i$ ist die Konzentration der ersteren, i die der letzteren für eine Normallösung, und es ist mithin B die Eigenschaftsänderung, die eine normale Konzentration an unzersetzten Molekeln allein, A diejenige, die eine solche an Ionen hervorrufen würde. Damit wäre die Scheidung der Eigenschaften beider gewonnen.

Die Beziehung ist in weitem Umfange erprobt worden und es läßt sich über ihre Gültigkeit und deren Grenzen folgendes aussagen.

Sie gilt:

1. für die meisten starken Elektrolyte mit mindestens einem einwertigen Ion;
2. bis zu den größten Verdünnungen mit weitgehendster Genauigkeit;
3. für sehr verschiedenartige Eigenschaften; außer für Dichte und Lichtbrechung konnte dies bisher noch für spez. Wärme, Wärmeausdehnung und Wasserstoffabsorption festgestellt werden.

Sie gilt nicht:

1. für schwache Elektrolyte;
2. für Elektrolyte mit nur mehrwertigen Ionen;
3. für Elektrolyte, die Komplexionen bilden, wie die Salze von *Cd* und *In*;
4. bei Konzentrationen, die der Sättigung nahekommen;
5. für Eigenschaften, bei denen Wechselwirkungen der gelösten Teile in Betracht kommen (Oberflächenspannung, Zähigkeit).

Die Bedeutung der Konstanten A als Ionenkonstante wird dadurch belegt, daß für sie die allgemeine Additivität der Ioneneigenschaften gilt; es läßt sich also jede dieser Konstanten A zerlegen in zwei Ionenmoduln, die unabhängig sind von der Zusammensetzung, also für jedes Kation (bzw. Anion) einen vom Anion (Kation) unabhängigen Wert haben. Leider läßt sich diese Zerlegung in Ionenmoduln nicht eindeutig durchführen, weil nur ihre Summen, nicht aber ihre Verhältnisse bestimmbar sind; bei jeder Zerlegung bleibt eine additive Konstante von entgegengesetztem Vorzeichen für die beiden Ionenarten unbestimmt.

Für die Konstanten B, die sich auf die unzersetzten Salzmolekeln in Lösung beziehen, gilt, wie zu erwarten, die Additivitätsregel nicht.

3. Der Hypothese von Arrhenius, nach der das Verhältnis $i = \Lambda/\Lambda_0$ als elektrolytischer Dissoziationsgrad zu deuten ist, steht ein gewichtiges Bedenken entgegen. Für die starken Elektrolyte folgen diese Werte nicht dem so

Tabelle I.

	Werte von $A-B$ für						
	Dichte	Lichtbrechung			Wasserstoffabsorption		
	1	2	3	4	5	6	7
	$A_s - B_s$	$\frac{A_n - B_n}{A_s - B_s}$	$A_n - B_n$	$0{,}272 \times (A_s - B_s)$	$\frac{A_h - B_h}{A_s - B_s}$	$A_h - B_h$	$25{,}2 \times (A_h - B_h)$
$LiCl$	0,54	0,285	0,154	0,150	29,3	15,8	13,6
$Al_{1/3}Cl$ . . .	0,70	0,300	0,210	0,190	21,9	15,3	17,4
$NaNO_3$ . . .	0,94	0,289	0,272	0,255	25,5	24,0	23,2
$NaCl$	1,02	0,275	0,281	0,276	27,3	27,8	25,7
$Ca_{1/2}Cl$ . . .	1,07	0,278	0,297	0,290	24,9	26,6	26,7
KNO_3 . . .	1,41	0,244	0,344	0,373	25,1	35,4	35,6
$Na(CO_3)_{1/2}$ . . .	1,61	0,265	0,429	0,433	26,7	43,2	40,6
$Na(SO_4)_{1/2}$ . .	1,91	0,259	0,495	0,518	20,0	38,2	48,1
KCl	2,20	0,253	0,556	0,596	25,7	56,6	55,4

wohlbegründeten Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage, und die zahlreichen Versuche zur Lösung dieses Widerspruchs haben nicht befriedigt.

Nun hat vor einiger Zeit Bjerrum eine neue Theorie aufgestellt, die die Arrheniussche ersetzen soll, und die in der Tat in der Deutung von Zusammenhängen noch Besseres leistet als diese und dabei nicht dem vorerwähnten Bedenken unterliegt. Nach dieser Theorie aber sollen die Lösungen der starken Elektrolyte bis zu ziemlich hohen Konzentrationen vollständig ionisiert sein, und ich sehe nicht, wie diese Folgerung mit den Befunden des vorigen Abschnitts vereinbar ist, noch wie die letzteren sich aus der Bjerrumschen Theorie ableiten lassen, während sie doch aus der von Arrhenius unmittelbar folgen, und es erscheint mir daher auch die Bjerrumsche Lösung des Problems noch nicht vollkommen.

Die im vorigen dargelegte Methode zur Ableitung der Eigenschaften der Salzlösungen bei großer Verdünnung aus Beobachtungen an konzentrierteren Lösungen kann übrigens als eine rein empirische betrachtet werden und ist von den theoretischen Deutungen unabhängig; daß die sich so ergebenden Eigenschaftskonstanten sich auf die Ionen beziehen, wird durch ihre Additivität belegt.

4. Weit schwieriger als die Scheidung der Eigenschaften zwischen Molekeln und Ionen des gelösten Salzes ist die zwischen Lösendem und Gelöstem. Nach unserer Kenntnis über die Hydratation (bzw. allgemeiner: Solvatation) gelöster Körper unterliegt es ja keinem Zweifel, daß bei der Lösung beide Komponenten Veränderungen unterworfen sind, und das Lösende zum Teil durch das Gelöste gebunden wird. Auch lehrt die Vergleichung der Eigenschaften von wasserfreien und wasserhaltigen festen Salzen, daß das Kristallwasser seine Eigenschaften bei der Bindung gegenüber dem freien Wasser wesentlich ändert, und man muß Gleiches von dem an gelöste Salze gebundenen Wasser erwarten.

Wenn wir trotzdem meist so gerechnet haben, als ob das Wasser in der Lösung ungeändert die Eigenschaften des reinen Wassers besäße, so war das ein Notbehelf und geschah mit dem Bewußtsein, einen Fehler zu begehen, der im Auge behalten werden müsse.

5. Auf einen beachtenswerten Zusammenhang zwischen verschiedenen Eigenschaften sei noch hingewiesen. Der Einfluß der Ionisation auf die Lösungseigenschaften ist dargestellt durch die Größen $A-B$. Diese nun stehen für manche Eigenschaften in Beziehung zueinander, indem sich die gelösten Salze geordnet nach steigenden Werten von $A-B$ in eine Reihenfolge einfügen, die für die verschiedenen Eigenschaften — innerhalb der Bestimmungsfehler — die gleiche ist, und man kann mit leidlicher Genauigkeit aus den $A-B$-Werten für eine Eigenschaft die für eine andere durch Multiplikation mit einem gemeinsamen Faktor ableiten.

Das ist zunächst für drei Eigenschaften: Lichtbrechung (Index n), Dichte (Index s), Wasserstoffabsorption (Index h) festgestellt; wie weit es für andere Eigenschaften gilt, läßt sich zur Zeit wegen ungenügender Genauigkeit der Bestimmungen noch nicht sagen.

Tabelle I gibt als Beleg einen Auszug aus einem größeren Beobachtungsmaterial, für solche Salze, bei denen alle drei erwähnten Eigenschaften bestimmt sind. Die H-Absorption ist Beobachtungen von Steiner (36) entnommen.

Die Unterschiede zwischen den Zahlenreihen 3 und 4 bzw. 6 und 7 sind ja z. T. beträchtlich, beträchtlich ist aber auch die Unsicherheit der Extrapolation, besonders in den Fällen (K-, Rb-, Cs-Halogensalze), in denen $A-B$

groß ist, die $\Delta \cdot i$ Gerade also steil ansteigt. Auch ist zu berücksichtigen, daß Steiner die elektrische Leitfähigkeit seiner Lösungen nicht bestimmt hat, deren Werte also aus Beobachtungen an anderen Lösungen entnommen werden mußten.

Die erwähnten Salze mit besonders steilem Anstieg der $\Delta \cdot i$ Geraden zeigen noch in anderer Hinsicht eine Abweichung von dem normalen Verhalten der großen Mehrzahl der anderen Salze; bei ihnen ist nämlich die Neigung der $\Delta \cdot i$ Geraden in hohem Maße von der Temperatur abhängig, so daß sie bei höheren Temperaturen abnimmt und sich dem normalen Werte nähert.

Das zeigt an einem Beispiel KBr Tabelle II und noch besser Fig. 1 nach Beobachtungen von Gropp (5).

Tabelle II.

	KBr		
t	A_s	B_s	$A_s - B_s$
0°	9,35	4,91	4,44
18°	8,86	6,58	2,28
48°	8,76	6,96	1,80
78°	8,87	7,15	1,72
100°	9,07	7,33	1,74

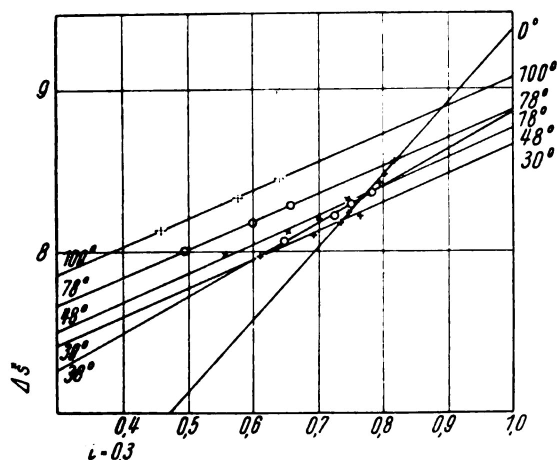


Fig. 1.

6. Die Lösungen wurden aus besten käuflichen Präparaten (größtenteils von Kahlbaum, einige von Merck) und mit gutem Kahlbaumschen destillierten Wasser hergestellt; wo es nötig schien, wurden die Salze umkristallisiert. Von $LiIO_3$ wurde die löslichere Modifikation, von den $Cr^{\cdots}$-Salzen die violette untersucht. Das RbF von Kahlbaum gab eine stark saure Lösung und bedurfte zur Neutralisation der äquivalenten Menge $RbOH$, es lag also ein saures Salz $RbHF_2$ vor. Die Lösungen von $BeCl_2$ änderten sich beträchtlich mit der Zeit, wohl infolge von Hydrolyse; die Ergebnisse sind also unsicher. Dasselbe gilt in viel stärkerem Maße von den Lösungen von $SnCl_4$ und den ebenfalls untersuchten Sulfiden und Hydrosulfiden, die daher nur bedingt benutzt wurden und in Tabelle IV nicht mit aufgeführt sind, weil die Extrapolation auf große Verdünnung unmöglich war.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte für die konzentrierteste Ausgangslösung in der Mehrzahl der Fälle durch Wägung der Komponenten, unter Berücksichtigung etwaigen Kristallwassers und Beseitigung hygroskopischer Feuchtigkeit. Die molare Konzentration wurde mit Hilfe des bei jeder Lösung genau bestimmten spez. Gewichts berechnet. Auch bei der Herstellung der Verdünnungen wurde die übliche Volummessung mit Pipetten und Meßkolben durch die Bestimmung von Masse und Dichte ersetzt, was keinen größeren Aufwand an Zeit und Arbeit erforderte, da die Dichtebestimmungen ohnehin im Plan der Arbeit lagen, und eine größere Genauigkeit gewährleistete; die letztere ist daher für die relativen Konzentrationen eine sehr weitgehende.

Wo die Konzentrationsbestimmung bei der Herstellung nicht anging, wurde sie durch Analyse ersetzt; oder es wurden gute spez. Gewichtsbestimmungen zuverlässig analysierter Lösungen, wo solche vorlagen, benutzt. Solche dienten häufig auch zur Nachprüfung der bei der Herstellung ermittelten Konzentration.

Die Genauigkeit der absoluten Konzentrationsbestimmungen ist je nach der Schwierigkeit verschieden; sie lassen sich aber auf Grund der Dichtebestimmung leicht nachprüfen und etwaige Fehler in den Ergebnissen danach verbessern.

I. Teil. Erfahrungsgrundlagen.

7. Dichtemessungen (Clausen (3), (4), Heydweiller (7) (8) (12), Wigger (22)). Die Refraktionsbestimmung erfordert die Kenntnis der Dichte und es ist wesentlich, daß sie an demselben Material bestimmt wird, das zu den optischen Messungen dient, was nicht immer genügend beachtet worden ist.

Bei den älteren Messungen (Wigger) diente dazu eine Mohrsche Wage; bei allen späteren feine Analysenwagen von Bunge und Sartorius, deren eine Wageschale durch ein Gegengewicht mit angehängtem Reimannschen Senkkörper ersetzt war. Der letztere hing an einem Platindraht, der so fein genommen wurde, wie es die notwendige Festigkeit erlaubte.

Im Wagekasten stand ein Wasserbad mit zwei Reagenzgläsern — bei den letzten Bestim-

mungen durch kleine Dewar-Gefäße ersetzt — in die andere, Wasser und Lösung enthaltende eingesetzt wurden. Nach dem Einsetzen der letzteren schon annähernd richtig temperierten in das Bad wurde der Ausgleich der Temperatur, die meist nur wenig von der Zimmertemperatur abwich, abgewartet, und dann der Auftrieb des Senkkörpers in der Reihenfolge: Lösung—Wasser—Lösung bestimmt; nur wenn der erste und dritte genügend übereinstimmten wurde die Messung abgebrochen. Bei geringem Zeitaufwand ließ sich so eine weitgehende Genauigkeit erreichen, die bei den verdünnteren Lösungen bis auf die Hunderttausendstel, also auf die 5. Dezimale ging; bei den konzentrierteren genügte eine etwas geringere Genauigkeit.

Bei den älteren Untersuchungen gingen die Konzentrationsgrenzen von 0,05 bis 4fach äquivalentnormal und höher. Später beschränkten wir uns meist auf die Konzentrationen 0,5, 1, 2, 4 fach äquivalentnormal.

Die normale Versuchstemperatur war immer 18°. Nachdem das ausgedehnte und zuverlässige Beobachtungsmaterial der klassischen Arbeiten Friedrich Kohlrauschs und seiner Mitarbeiter bei 18° einerseits, und das der Ostwald-Schule bei 25° andererseits vorliegt, halten wir die Einführung einer dritten Normaltemperatur 20°, wie sie neuerdings vorgeschlagen wurde, für durchaus unzweckmäßig und die dafür vorgebrachten Gründe gegenüber den dagegen sprechenden für ganz unzulänglich, Für ebensowenig glücklich halten wir die Vorschrift, die Dichten auf Wasser von 4° zu beziehen, soweit sie sich auf wässerige Lösungen beziehen. Niemand bestimmt sie, und niemand benutzt sie. Denn bei dem obigen, wie bei allen anderen genaueren Verfahren erhält man nicht $s_t/_{4^\circ}$, sondern $s_t/_{t^\circ}$, und man muß auf die ersteren umrechnen, um sie zu erhalten. Will aber jemand die Zahlen benutzen, etwa um die Konzentration einer Lösung schnell zu ermitteln, so muß er, da er ebenfalls $s_{t/t}$ bestimmt abermals zurückrechnen.

Sodann ist in der Bestimmung von $s_t/_t$ eine weit größere Genauigkeit zu erreichen, als in der von $s_t/_4$ schon deswegen, weil die ersteren eine bedeutend geringere und regelmäßigere Temperaturänderung aufweisen als letztere. Die Interpolation beim Übergang auf andere Temperaturen und Konzentrationen ist bei ersteren viel leichter und sicherer anzuführen, als bei letzteren, bei denen die einfachen Beziehungen, die für erstere bestehen, durch die Dichteanomalie des Wassers überdeckt und verschleiert werden.

Bei unseren Zusammenstellungen sind daher nur die $s_t/_t$ angegeben.

Die Versuchsergebnisse über Dichte und Leitfähigkeitsbestimmungen hier wiederzugeben erübrigt sich, da schon verschiedene Zusammenstellungen an leicht zugänglicher Stelle gegeben sind. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **116**, 42, 1921. Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Aufl. (unter el. Leitfähigkeit), Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. 1916.)

Die Werte der Dichtekonstanten A_s und B_s sind in den Tabellen IV 1—6 S. 531—533 angeführt.

8. Lichtbrechung (Rubien (21), Grufki (6), Howitz (16), Bieker (2), Kümmel (17), Limann (18), Heydweiller (9, 10, 11)). Zur Bestimmung der Lichtbrechung dienten bekannte Apparate: das Refraktometer von Pulfrich und das Zeißsche Eintauchrefraktometer. Mit dem letztern arbeitet man schneller und genauer, als mit dem ersteren, aber sein Meßbereich ist kleiner und seine Angaben beziehen sich nur auf die D-Linie; mit dem ersteren ist auch die Dispersion im sichtbaren Spektrum meßbar. Von den Ergebnissen ist oben schon vorweg genommen die Gültigkeit der linearen A_n-i Beziehung (1) S. 527 innerhalb derselben Grenzen, die auch für die Dichte gelten, und der Parallelismus zwischen beiden Eigenschaften S. 528, die in sehr weitem Umfange geprüft und bestätigt gefunden wurden. Als Mittel aus allen Bestimmungen ergab sich

$$\frac{A_n - B_n}{A_s - B_s} = 0.262 \quad (n \text{ für } Na\text{-Licht}).$$

Für andere Wellenlängen ändert sich $A_n - B_n$ z. T. beträchtlich, s. Tab. III als Beispiel.

Tabelle III.

$Li\,Br$	
$\lambda\ \mu\mu$	$10^3(A_n - B_n)$
509	146
442	148
347	150
308	162
288	172
275	181
252	194

Tab. IV 1—6 bringt eine Zusammenstellung der sämtlichen Versuchsergebnisse für die D-Linie und die Temperatur 18°, und zwar die Werte von $10^5(n - n_0)$ (n = Brechungsexponent der Lösung, n_0 = dem des gleichtemperierten Wassers) bei verschiedenen Äquivalentkonzentrationen m; meist für $m = 0{,}5$; 1; 2, 4; zum Teil aber auch für kleinere ($m = 0{,}2$ oder 0,3) und größere Konzentrationen ($m = 5$, 6). In manchen Fällen, besonders bei geringer Löslichkeit

auch noch andere. Hinzugefügt sind die Werte der Konstanten der Beziehung (1): A_n und B_n für die Lichtbrechung, A_s und B_s für die Dichte.

Tabelle IV 1.

Werte von $10^5 (n - n_0)$ für *Na*-Licht b. 18°.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^3 B_n$	$10^3 A_s$	$10^2 B_s$
Sulfate										
Li	199	480	925	1756	3222	3885	855	594	5206	4176
Na	225	527	1005	1878	—	—	1027	519	7205	5308
Rb	248	593	1145	2153	3066 [2])	—	1182	405	12156	9070
(*m* =	005	0,1	0,15	0,2)						
Tl	122	240	355	471	—	—	1985	1489	23900	21860
Chromate										
Li	400	975	1920	3757	7269	—	1601	1298	5950	4820
Na	415	1020	2007	3912	—	—	1715	1265	7720	6140
K	405	1010	1983	3859	7339	—	1770	1082	8560	5940
Mg	—	1099	2151	4203	8101	9973	—	—	—	—
Bichromate										
Li	771 [1])	1281	2540	3794 [4])	—	—	—	—	—	—
(*m* =	0,15	0,3	0,6)							
K	396	785	1564	—	—	—	—	—	—	—
Na_2CO_3 . .	238	586	1119	2100	3327 [2])	—	1046	617	6038	4432
Na_2SiO_3 . .	291	698	1344	2551	4722	—	1188	824	7060	5800
$K_3Fe(CN)_6$.	—	889	1749	3408	—	—	—	—	—	—
$K_4Fe(CN)_6$.	—	931	1821	3552	—	—	—	—	—	—
Fluoride										
NH_4	114	270	500	898	1545	—	517	145	2221	1018
K	114	273	523	966	1654	2197 [3])	516	126	5277	3941
Rb	195 [1])	320	603	1123	1980	—	585	150	9458	7738
Ag	275	655	1252	2312	3372 [2])	—	1139	661	13092	11628
Tl	372	915	1803	—	—	—	1465	1182	21515	20065

1) $m = 0{,}3$. 2) $m = 3$. 3) $m = 6$. 4) $m = 1.5$.

Tabelle IV 2.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^3 B_n$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Chloride										
H	—	426	840	1651	3156	—	659	530	1893	1495
Li	—	447	880	1723	3317	—	715	562	2595	2055
NH_4	—	523	1025	1994	3858	4758	850	481	1096	506
Na	—	507	991	1914	3632	—	833	556	4380	3360
K	198	498	972	1888	2726 [2])	—	865	309	5127	2997
Rb	223	544	1071	2058	3916	—	948	310	9353	6853
Cs	—	659	1296	2526	4860	—	1132	550	13520	10800
$Cu^{\cdot\cdot}$	299	735	1446	2824	5400	—	1203	958	6633	5503
Be	—	461	912	1795	3535	—	725	630	2721	2420
Mg	—	595	1168	2277	4360	—	976	749	4291	3341
Sr	287	709	1386	2704	5228	6425	1163	865	7365	6265
Ba	309	763	1506	2932	4340 [2])	—	1251	946	9613	8393
Cd	—	677	1335	2612	5131	—	—	—	—	—
$Mn^{\cdot\cdot}$	—	656	1301	2544	4923	7176 [3])	1063	874	5456	4765
$Ni^{\cdot\cdot}$	—	765	1501	2918	5640	—	1240	976	6459	5499
$Co^{\cdot\cdot}$	—	733	1437	2805	5403	—	1180	944	6110	5230
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	716	1420	2770	5364	—	1159	949	5847	5090
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	733	1447	2816	5483	—	1207	992	4943	4089
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ [1])	306	750	1468	2871	—	—	1269	988	5013	4173
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	—	631	1246	2414	4659	—	1025	823	4181	3476
$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	582	1091	2027	3835	—	1021	539	5415	4425
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	773	1527	2997	5803	—	1228	1020	8972	8220
m =	0,15	0,3	0,45)							
$Hg^{\cdot\cdot}$	173,5	346	521	—	—	—	—	—	—	—

1) violett. 2) $m = 3$. 3) $m = 6$.

Tabelle IV 3.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^2 B_n$	$10^2 A_s$	$10^3 B_s$
Bromide										
H	252	625	1246	2478	4944	—	943	908	5647	5547
Li	—	643	1275	2504	4896	—	1006	848	6381	5816
NH_4	—	715	1419	2805	5521	6861	1138	802	5725	4460
Na	—	704	1391	2723	5290	—	1113	875	8086	7246
K	—	685	1349	2636	5078	—	1154	591	8821	6598
Rb	297	737	1457	2858	5512	—	1207	687	10038	10888
Cs	—	872	1720	3395	6587	—	1404	943	17168	15090
Mg	—	787	1547	3035	5920	—	1255	1033	7957	7050
Ba	392	965	1918	3760	7344	—	1545	1262	13297	12227
Cd	—	860	1721	3390	6724	—	—	—	—	—
$In^{\cdot\cdot}$	—	781	1543	3056	6069	—	—	—		
$Cr^{\cdot\cdot}$	—	953	1872	3707	—	—	1483	1314	8652	8009
$Mn^{\cdot\cdot}$	—	861	1708	3360	6576	—	1357	1173	9190	8492
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	915	1815	3588	6992	8660	1442	1255	9600	8900
$Co^{\cdot\cdot}$	—	926	1827	3603	7061	—	1447	1253	9832	9107
$Ni^{\cdot\cdot}$	—	958	1892	3731	7277	—	1507	1296	10082	9394
Jodide										
H	407	1019	2060	4170	—	—	1507	1680	9176	9263
Li	413	1034	2061	4103	8179	—	1569	1494	10001	9541
Na	—	1084	2157	4251	8321	—	1682	1442	11710	10630
K	—	1084	2157	4253	8267	—	1740	1150	12415	10409
Rb	447	1120	2112	4395	8587	—	1759	1300	16568	14581

[1]) violett.

Tabelle IV 4.

Aq. Konz. m =	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^3 B_n$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Hydroxyde										
Li	203,4	501	968	1844	2642[2])	—	806,1	544,1	3035	2000
Na	229,3	556	1069	2016	3602	—	912,6	521,4	4725	3355
K	229,2	555	1077	2037	3648	—	914,0	434,8	5355	3721
Rb	250,5	613	1191	2260	3209[2])	—	998,4	489,8	9688	8037
Perchlorate										
NH_4	251,6[1])	417	829	—	—	—	653,6	559,0	5660	5216
Na	—	395	773	1483	2768	—	674,6	431,1	8117	7021
Chlorate										
H	—	437	871	1723	3390	—	668	616	4924	4704
Li	—	453	895	1740	3328	—	731	564	5594	4960
Na	205	507	988	1903	3592	—	837	575	7345	6300
$Cu^{\cdot\cdot}$	207	764	1508	2947	5691	—	1228	1009	9602	8572
Mg	244	604	1191	2322	4443	—	980	780	7289	6349
Ca	—	670	1320	2573	4928	—	1101	841	7920	7012
Sr	289	712	1404	2733	5284	—	1170	909	10389	9259
Ba	—	769	1508	2947	—	—	1258	995	12498	11457
Zn	291	716	1403	2756	5289	—	1173	923	9467	8412
Cd	—	734	1448	2866	5515	—	1173	985	11351	10496
$Co^{\cdot\cdot}$	—	733	1414	2811	5424	6673	1185	949	9093	8166
$Ni^{\cdot\cdot}$	—	764	1501	2933	5637	—	1237	990	9398	8409
Bromate										
Na	332	810	1589	3091	—	—	1308	1013	11943	10865
Mg	—	908	1791	3517	5180[2])	—	1451	1234	11891	10941
Sr	412	1009	1977	—	—	—	1661	1318	14961	13500
Zn	—	1027	2017	3960	5824[2])	—	1663	1385	14254	13040
Jodate										
H	475	1172	2315	4573	9066	—	1854	1658	15345	14210
Li	496	1232	2440	4778	7048[2])	—	1936	1730	16071	14856

[1]) $m = 0{,}3$. [2]) $m = 3$.

Tabelle IV 5.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	5	$10^3 A_n$	$10^3 B_n$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Nitrate										
Li	—	424	833	1637	3168	—	669	549	4133	3733
Na	197	479	930	1772	3320	—	799	527	5941	5001
K	193	474	915	1739	—	—	805	464	6598	5418
Rb	217	533	1040	1991	2895 [3]	—	889	554	10740	9420
Cs	259	631	1225	—	—	—	1060	680	14900	13400
Cu··	293	728	1427	2808	5429	—	1167	968	8137	7207
Ag	—	881	1735	3429	6672	—	1394	1175	14448	13273
Be	—	450	888	1760	3488	4313	692	635	4113	3913
Mg	227	564	1109	2177	4183	—	915	727	5789	4978
Ca	255	620	1214	2350	4462	5447	1049	769	6539	5481
Sr	272	666	1298	2511	4748	—	1125	842	8902	7838
Zn	276	681	1348	2644	5088	—	1108	898	8063	8167
Cd	280	691	1367	2686	5181	—	1116	933	9930	9228
Pb	—	957	1888	3712	—	—	1574	1331	14920	13630
Mn·· . . .	—	641	1270	2488	4837	—	1023	859	7022	6360
Co··	288	708	1384	2707	5243	6473	1130	950	7642	6870
Ni··	447 [2]	736	1441	2808	5421	7900 [4]	1192	949	7897	7077
Fe··	—	732	1447	2856	5595	—	1150	1020	6419	5919
Cr··· [1] . . .	291	716	1407	—	—	—	1151	957	6489	5884
Al···	—	610	1200	2360	4465	6650 [4]	977	820	5760	5133
La···	—	807	1572	3051	5787	—	1334	1036	10117	8897
Sm···	—	742	1455	2803	4094 [2]	—	1235	933	8711	7421

[1] violett. [2] $m = 0{,}3$. [3] $m = 3$. [4] $m = 6$.

Tabelle IV 6.

Aq. Konz. $m=$	0,2	0,5	1	2	4	$10^3 A_n$	$10^3 B_n$	$10^3 A_s$	$10^3 B_s$
Sulfocyanate									
Li	—	832	1651	3269	4884 [3]	1275	1174	2594	2269
NH$_4$ . . .	357	897	1793	3565	7007	1361	1279	1889	1279
Na	—	884	1753	3467	6747	1377	1186	4378	3594
K	354	878	1739	3439	6683	1394	1024	5040	3687
Formiate									
Li	—	371	729	1413	2696	603	462	2704	2235
Na	—	425	837	1608	2971	715	490	4512	3658
Mg . . .	216	533	1038	—	—	873	728	4434	3940
Ca	—	557	1083	2072	—	996	704	5124	4088
Sr	256	618	1209	1769 [2]	—	1054	800	7465	6495
Ba . . .	281	684	1329	2555	—	1168	868	9680	8634
Zn	257	506 [1]	—	—	—	—	—	—	—
Acetate									
Li	204	504	999	1969	3840	785	718	2660	2425
NH$_4$ . . .	—	558	1097	2142	4112	906	726	1964	1239
Na	227	556	1088	2097	3970	910	740	4433	3644
K	228	561	1111	2158	4077	917	692	5108	4137
Cu	267	643	888 [4]	—	—	1280	915	6600	5030
Mg	266	651	1277	2494	4794	1071	905	4[illegible]40	3748
Sr	308	739	1451	2780	4026 [3]	1259	992	7406	6409
Ba	—	809	1588	3051	5713	1362	1075	9618	8635
Pb	364	895	1770	3499	—	1703	1297	13496	11644
Propionate									
Na	285	704	1387	2704	5099	1112	961	4367	3844
K	294	709	1383	2704	5124	1129	910	5001	4286
Ca	340	820	1606	3101	4488 [3]	1386	1129	4977	4116
Ba	389	956	1872	2766 [2]	—	1564	1311	9721	8931

[1] $m = 0{,}4$. [2] $m = 1{,}5$. [3] $m = 3$. [4] $m = 0{,}7$.

9. Farbenzerstreuung, a) sichtbare. Für die Messung der Farbenzerstreuung im sichtbaren Licht (Grufki (6), Bieker (2), Kümmel (17), Limann (18) diente ebenfalls das Pulfrich-Refraktometer; als Lichtquelle neben einer Na-Flamme eine H-Spektralröhre, so daß die Zerstreuung durch die drei Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ festgelegt wurde, deren Brechungsexponenten mit n_α, n_β, n_γ bezeichnet seien; ferner sei

$$\Delta n_\alpha = 100 \frac{n_\alpha - n_0}{n_0 \cdot m}$$

der prozentische, äquivalente Brechungszuwachs der Lösung gegen gleichtemperiertes Wasser für die H_α-Linie, mit analoger Bedeutung von Δn_β und Δn_γ, so daß die Unterschiede $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ bzw. $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$, die in der folgenden Tabelle V zusammengestellt sind, ein Maß für die sichtbare Farbenzerstreuung geben; die letzteren Werte sind hinzugefügt, weil für manche farbigen Salze H_γ zu lichtschwach für eine brauchbare Bestimmung war.

10. Farbenzerstreuung, b) ultraviolette. Für die Zerstreuung des Lichts im Ultravioletten (Lübben (19, 20), Grube (15)) stand nur ein kleiner V. Schumannscher Quarzspektrograph von R. Fuess zur Verfügung. Die Eichung wurde für die kurzwelligen Strahlen nach einem von F. F. Martens angegebenen Verfahren ausgeführt; für die langwelligen (sichtbaren) durch Vergleichung mit dem Totalreflektometer von Pulfrich; für die zwischenliegenden Werte rechnerisch ermittelt.

Es kam ein Differenzverfahren zur Anwendung, ähnlich dem von W. Hallwachs für verdünnte Lösungen angegebenen. Ein rechteckiger Trog aus gut planparallel geschliffenen Platten war durch eine diagonale Scheidewand in zwei Prismen mit einem brechenden Winkel von 60° zerlegt. Die Endflächen und die Scheidewand des von Fr. Schmidt & Haensch hergestellten Troges bestanden aus geschmolzenem Quarz. Die eine Hälfte des Troges wurde mit Wasser, die andere mit der Versuchslösung gefüllt; die durch die eine Endfläche eintretenden Strahlen werden an der Scheidewand abgelenkt, entsprechend dem optischen Dichteunterschied der beiden Medien, der somit direkt gemessen wird. Durch Umkehren des Troges um 180°, sowie durch Vertauschen von Wasser und Lösung wird die Ablenkung die entgegengesetzte und dadurch die Genauigkeit verdoppelt. Die Kombination beider Verfahren schaltete die unbedeutende Unsymmetrie des Troges aus.

Zur Ausmessung der Photogramme diente ein Zeiß-Mikroskop mit mikrometrisch verstellbarem Objekttisch. Die erzielte Genauigkeit war etwa gleich der des Pulfrich-Refraktometers (einige Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsexponenten).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle IX, Abschnitt 14 zusammengestellt.

11. Magnetooptisches Drehungsvermögen. Die magnetooptische Drehung (Betche (1), Heydweiller (11)) wurde bestimmt mit einem Polarimeter, dessen Halbschattenpolarisator (von Schmidt & Haensch) ein dreiteiliges Gesichtsfeld besitzt. Für die Messung der Drehung des Analysators diente statt der üblichen Kreisteilung eine objektive Spiegelablesung, die eine größere Genauigkeit bei den meist kleinen Drehungen gestattete. Das Meßrohr mit den Versuchsflüssigkeiten lag in einem doppelwandigen Metallrohr, durch das andauernd Kühlwasser von der Versuchstemperatur (18°) floß. Auf dieses Metallrohr war die Magnetisierungsspirale aufgewickelt, die Länge des Meßrohrs soweit überragend, daß letzteres ganz in einem homogenen Magnetfelde lag. Eine Messung des letzteren war nicht erforderlich, da es nur auf die Vergleichung des Drehungsvermögens der Lösung mit dem bekannten des Wassers ankam; dagegen mußten natürlich die beiden Vergleichsmessungen in genau gleichem Magnetfeld ausgeführt oder, bei kleinen Abweichungen, darauf reduziert werden. Die Erwärmung der Stromspule bedingte Stromschwankungen, die durch Regulierung nicht schnell genug ausgeglichen werden konnten; es wurden daher zwischen die Ablesungen des Polarimeters solche der Stromstärke eingeschaltet an einem Milliampèremeter von Siemens & Halske (Westontyp), und die Polarimeterablesungen auf einen Mittelwert der Stromstärke zurückgeführt. Für die Messungen wurde ausschließlich Na-Licht benutzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Es hat Δ_ω die durch Gleichung (2) S. 527 angegebene Bedeutung für die magnetooptische Drehung; es ist also

$$\Delta_\omega = 100 \frac{\omega - \omega_0}{m\,\omega},$$

wenn $\omega_0 (= 3{,}808$ für ein Gauß Feldstärke, 1 cm Schichtdicke und 18°) die Drehung für Wasser und ω die für eine Lösung von der Äquivalentkonzentration m unter gleichen Verhältnissen bezeichnen.

Aus Δ_ω und dem entsprechenden Δ_s für die Dichte berechnet sich die „äquivalente" Drehung bezogen auf die des Wassers = 1 (vgl. Landolt-Börnstein Tab., 4. Aufl., S. 1067, 1912).

$$m'_\omega = \frac{10(\Delta_\omega - \Delta_s + M)}{M_0} \qquad (3)$$

M = Äquivalentgewicht des gelösten Körpers, M_0 = 18,02 Mol.-Gewicht des Wassers.

Tabelle V.

I. = $10^3 (\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha)$ II. = $10^3 (\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha)$.

	F		Cl		Br		J		ClO_4		$\frac{1}{2} SO_4$		ClO_3		NO_3		BrO_3		JO_3		$\frac{1}{2} CrO_4$		CHO_2		$C_2H_3O_2$		$C_3H_5O_2$		CNS		$\frac{1}{3} Fe(CN)_6$		$\frac{1}{4} Fe(CN)_6$		$S\frac{1}{2}$		SH	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II	I.	II.	I.	II	I.	II.	I.	II.	I.	II.
H			25	38									14	24					67	109																		
Li			22	35	44	75	104	172			6	11			24	42			59	95	187	—	15	25	17	26			62	100								
Na			22	36	46	75	105	175	0	0			10	17	24	37	28	45			201	—	15	25			26	44	60	103					44	72	87	141
NH_4	4	5																																				
K					44	70	103	172													191	—					24	40	58	96	94	—	57	86	46	79	70	133
Rb	−1	2	16	35	43	73	104	177			6	8			26	47																						
Ag															49	85																						
Cs			23	38	47	79									28	49																						
Tl	56	94									65	114																										
$\frac{1}{2} Be$			21	32											27	44																						
$\frac{1}{2} Mg$			26	43	51	90											30	50																				
$\frac{1}{2} Ca$																											25	42										
$\frac{1}{2} Mn$			26	44	51	83									31	56																						
$\frac{1}{2} Fe$			33	44	54	90																																
$\frac{1}{3} Fe$			65	—											59	—																						
$\frac{1}{2} Ni$			31	51	55	90							19	26	33	49																						
$\frac{1}{2} Co$			35	56	54	84							16	26	31	55																						
$\frac{1}{2} Cu$													22	41	43	63																						
$\frac{1}{2} Zn$																	34	55																				
$\frac{1}{2} Sr$			29	50													32	53					17	30														
$\frac{1}{2} Cd$			30	56	54	92																																
$\frac{1}{2} Ba$													14	23									21	34	21	31												
$\frac{1}{2} Hg$			34	44																																		
$\frac{1}{2} Pb$															58	96									52	94												
$\frac{1}{3} Al$			26	40											30	48																						
$\frac{1}{3} Cr$			35	—	62	—																																
$\frac{1}{3} Ti$			32	57																																		
$\frac{1}{3} Jn$					48	84																																
$\frac{1}{3} La$															35	70																						
$\frac{1}{3} Sm$															36_5	60																						
$\frac{1}{4} Sn$			29	46																																		
$\frac{1}{4} Th$			31	56																																		

Tabelle VI.

Magnetooptisches Drehungsvermögen m_ω' die „äquivalente Drehung" für *Na*-Licht bei 18°.

	m	Δ_s	Δ_ω	m_ω'
$Mn_{1/2}Cl$	2,024	5,05	7,18	4,67
	4,041	4,94	6,11	4,13
	6,114	4,86	5,66	3,93
$HClO_3$	0,892	4,88	0,71	2,38
	1,740	4,85	1,03	2,57
	3,588	4,82	1,14	2,65
$LiClO_3$	1,038	5,36	1,36	2,79
	2,026	5,30	1,47	2,89
	4,044	5,19	1,58	3,01
$Mg_{1/2}BrO_3$	0,998	11,41	8,26	6,03
	3,007	12,20	7,75	5,92
$Zn_{1/2}BrO_3$	1,039	13,60	8,59	6,13
	1,543	13,52	8,09	5,90
	3,173	13,34	8,51	6,23
HJO_3	1,016	14,65	12,78	8,92
	2,024	14,43	12,98	9,16
	4,055	14,22	14,23	9,87
$LiJO_3$	1,020	15,46	14,66	9,65
	2,036	15,26	14,94	9,95
	3,615	15,06	12,24	8,53
$Mn_{1/2}Br$	1,005	8,89	13,00	8,24
	2,010	8,82	12,94	8,25
	4,012	8,72	12,06	7,81
$LiBr$	1,006	6. 0	13,63	8,95
	2,002	6,15	13,97	9,11
	3,998	6,07	12,61	8,45
$NaBr$	0,971	7,84	13,57	8,89
	1,928	7,77	14,20	9,28
	3,836	7,65	14,28	9,39

	m	Δ_s	Δ_ω	m_ω'
KBr	0,549	8,34	13,11	9,25
	1,863	8,20	13,43	9,51
	4,040	8,06	12,95	9,32
$CsBr$	0,995	16,63	15,02	10,91
	1,995	16,57	14,47	10,64
	3,973	16,43	14,36	10,65
$Jn_{1/2}Br$	1,004	9,78	14,80	9,35
	1,999	9,74	14,65	9,29
	3,788	9,69	13,98	8,93
$LiC_2H_3O_2$	1,047	2,53	2,18	3,47
	2,022	2,50	1,17	2,92
	4,037	2,45	1,04	2,88
LiJ	0,803	9,87	29,08	18,10
	1,363	9,84	29,27	18,22
	2,341	9,80	29,15	18,17
NaJ	0,974	11,43	30,09	18,68
	1,950	11,33	29,45	18,37
$LiSCN$	1,031	2,48	8,18	6,77
	2,082	2,44	8,34	6,88
	3,465	2,40	8,56	7,03
$NaSCN$	0,838	4,15	10,08	7,79
	1,946	4,07	10,34	7,98
	3,981	3,94	10,03	7,89
$Li(SO_4)_{1/2}$	0,871	4,62	1,68	1,42
	1,744	4,50	1,65	1,47
	3,493	4,30	1,00	1,22

Die verfügbaren Mittel erlaubten nicht für wesentlich kleinere Äquivalentkonzentrationen, als $m = 1$ noch eine ausreichende Genauigkeit zu erzielen. Die sehr wünschenswerte Ausdehnung der Versuche auf andere Lichtarten war vorbereitet. Zur Ausführung kam es nicht mehr.

II. Teil. Ergebnisse und Folgerungen.

A. Die Refraktion.

12. Die Molrefraktion der Elektrolyte in Wasser für *Na*-Licht. Abhängigkeit von der Konzentration. Das Ziel der ganzen Untersuchung war die Gewinnung von Größen, die auch für die chemische Stellung und Wirksamkeit der Stoffe maßgebend sind. Solche Größen sind in erster Linie die Molrefraktion und die Eigenschwingungen der Valenzelektronen der Anionen, von deren Bestimmung die folgenden Abschnitte handeln.

Unter Molrefraktion verstehen wir ausschließlich die Lorenz-Lorentz-Refraktion

$$R = \frac{M}{d}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \qquad (4)$$

(M = Molekulargewicht, d = Dichte, n = Brechungsindex)

und machen mit dem Bewußtsein, einen Fehler zu begehen, die Annahme, daß sich die Refraktion einer Lösung additiv zusammensetzt aus den Refraktionen der Komponenten, Lösungsmittel und gelöstem Körper. Diese Annahme ist aus zwei Gründen unrichtig.

1. Gilt die Additivität allgemein nicht für die Lorenz-Refraktion, sondern für die Wiener-Refraktion, die in dem obigen Ausdruck die Zahl 2 durch die sog. Formzahl ersetzt, die von der Form der Teilchen in der Mischung abhängt, und
2. wird vorausgesetzt, daß die Refraktion des Lösungsmittels durch die Auflösung nicht geändert wird, was für wässerige Elektrolytlösungen sicher nicht allgemein zutrifft.

Wir sind aber vorerst außerstande, die Beträge dieser beiden Einflüsse abzuschätzen und müssen sie daher vernachlässigen. Was wir er-

halten, ist daher nicht die „wirkliche" Refraktion der gelösten Körper im Wasser, sondern die „scheinbare", worauf wir noch zurückkommen (Abschnitt 18).

Für die Refraktion eines Liters einer Normallösung vom spezifischen Gewichte s, mithin der Masse $1000\,s$, erhalten wir dann die Gleichung:

$$\frac{1000\,s}{s}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1000\,s-M_1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}+\frac{M_1}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2},$$

worin der Index 0 auf das Lösungsmittel, der Index 1 auf den gelösten Körper vom Äquivalentgewicht M_1 bezogen ist.

Danach ergibt sich das Refraktionsäquivalent des gelösten Körpers berechenbar aus den beobachteten Werten der Dichte und Lichtbrechung s, n, s_0, n_0 für Lösung und Lösungsmittel:

$$R_1=\frac{M_1}{s_1}\,\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}=1000\,\frac{n^2-1}{n^2+2}-\frac{1000\,s-M_1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}.$$

Wir setzen darin für Wasser und Natriumlicht

$$s_0=1 \quad \text{und} \quad n_0=\frac{4}{3},$$

also

$$\frac{1}{s_0}\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}=\frac{7}{34}$$

und für Dichte und Lichtbrechung der Normallösung bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur (vgl. S. 527)

$$s=s_0\left(1+\frac{\Delta_s}{100}\right), \qquad n=n_0\left(1+\frac{\Delta_n}{100}\right).$$

Man erhält dann bei Vernachlässigung der höheren Potenzen, als die zweite, von $\Delta_n/100$ gegen 1:

$$R_D=\frac{70}{34}\left\{3{,}630\,\Delta_n-0{,}016\,m\,\Delta_n^2+\frac{M_1}{10}-\Delta_s\right\} \quad (5)$$

und für große Verdünnung (Ionenlösungen) $m=0$

$$R_D^0=\frac{70}{34}\left\{3{,}630\,A_n+\frac{M_1}{10}-A_s\right\}. \quad (5\,\text{a})$$

Nach diesen Gleichungen sind mit Hilfe der Tabelle IV 1—6 und der entsprechenden für die Dichte die Werte der Tabelle VII 1—6 berechnet, und zwar stehen in der ersten Spalte

Tabelle VII 1.

Mol-Refraktion für *Na*-Licht bei 18° und den Äquivalent-Konzentrationen m, berechnet aus Δ_n und Δ_s bzw. A_n und A_s (für $m=0$).

Äqu. Konz. $m=$	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Sulfate								
Li	13,98	14,14	14,01	14,02	14,04	14,09	14,06	14,05
Na	14,93	15,00	14,98	14,97	14,92	—	—	14,94
Rb	23,00	23,06	23,14	23,27	23,31	23,41 [2]	—	23,20
($m=$	0	0,05	0,1	0,15	0,2)			
Tl	35,40	35,28	35,40	35,42	35,45	—	—	35,39
Chromate								
Li	26,19	26,28	26,07	26,05	26,01	25,90	—	26,10
Na	27,18	27,17	27,17	27,15	27,07	—	—	27,15
K	30,97	30,53	31,15	31,16	31,10	30,88	—	30,97
Mg	(25,07)	—	25,14	25,20	25,14	25,07	25,03	25,11
Bichromate								
Li	43,43	43,49 [1]	43,56	43,51	43,46 [4]	—	—	43,49
($m=$	0	0,15	0,3	0,6)				
K	48,70	48,60	48,52	48,48	—	—	—	48,58
Na_2CO_3	12,65	12,66	12,66	12,61	12,60	12,62 [2]	—	12,63
Na_2SiO_3	13,87	13,99	13,77	13,77	13,75	13,76	—	13,82
$K_3Fe^{\cdots}(CN)_6$	(61,44)	—	61,14	60,81	60,75	—	—	61,03
$K_4Fe^{\cdots}(CN)_6$	(67,8)	—	67,17	66,45	66,37	—	—	66,96
Fluoride								
NH_4	6,92	6,79	6,80	6,78	6,80	6,87	—	6,83
K	4,96	4,80	4,88	4,88	4,90	4,84	4,90 [3]	4,88
Rb	6,41	6,42 [1]	6,55	6,50	6,51	6,56	—	6,49
Ag	7,50	7,54	7,59	7,49	7,28	7,35 [2]	—	7,40
Tl	12,59	12,61	12,63	12,67	—	—	—	12,62

[1] $m=0{,}3$ [2] $m=3$ [3] $m=6$ [4] $m=1{,}5$

Tabelle VII 2.

Äqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Chloride								
H	8,53	—	8,50	8,50	8,47	8,35	—	8,47
Li	8,73	—	8,69	8,70	8,69	8,68	—	8,70
NH_4	13,26	—	13,37	13,37	13,35	13,29	13,28	13,32
Na	9,22	—	9,20	9,20	9,20	9,19	—	9,20
K	11,26	11,06	11,24	11,24	11,31	11,24²)	—	11,23
Rb	12,72	12,76	12,75	12,81	12,79	12,79	—	12,77
Cs	15,27	—	15,37	15,42	15,46	15,53	—	15,41
Cu··	18,36	18,59	18,60	18,77	18,88	18,80	—	18,67
Be	16,11	—	16,02	15,97	15,95	15,96	—	16,00
Mg	16,52	—	16,66	16,71	16,70	16,66	—	16,65
Sr	19,70	19,63	19,56	19,73	19,65	19,64	19,49	19,63
Ba	22,00	21,88	22,16	22,24	22,12	22,15²)	—	22,09
Cd	(20,25)	—	20,30	20,38	20,34	20,54	—	20,36
Mn··	19,33	—	19,25	19,34	19,25	19,14	18,56³)	19,15
Ni··	18,62	—	18,63	18,54	18,42	18,35	—	18,51
Co··	19,22	—	19,24	18,98	18,72	18,61	—	18,95
Fe··	19,34	—	19,30	19,25	19,16	19,12	—	19,23
Fe···	29,92	—	29,98	30,07	29,97	29,92	—	29,97
Cr···¹)	28,77	28,62	28,53	28,48	28,36	28,50	—	28,54
Al···	24,60	—	24,58	24,57	24,41	24,20	—	24,47
Sm····	(37,75)	—	37,73	36,75	35,86	35,60	—	36,74
Th····	39,88	—	39,81	39,60	39,51	39,18	—	39,60
(m =	0	0,15	0,3	0,45)				
Hg··	23,00	22,98	22,92	22,94	—	—	—	22,95

¹) violett ²) $m = 3$ ³) $m = 6$

Tabelle VII 3.

Äqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Bromide								
H	12,08	12,09	12,05	12,06	12,02	11,96	—	12,04
Li	12,26	—	12,23	12,23	12,18	12,12	—	12,20
NH_4	16,88	—	16,88	16,83	16,82	16,78	16,84	16,84
Na	12,87	—	12,80	12,81	12,75	12,72	—	12,79
K	14,95	—	14,97	14,98	14,97	14,97	—	14,97
Rb	16,27	16,28	16,36	16,35	16,38	16,30	—	16,32
Cs	18,94	—	19,13	19,09	19,08	19,00	—	19,05
Mg	23,95	—	24,05	24,04	24,04	23,92	—	24,00
Ba	29,53	29,62	29,45	29,48	29,30	29,15	—	29,42
Cd	(27,00)	—	27,09	27,55	27,72	28,16	—	27,63
In···	(38,36)	—	38,36	38,36	38,27	38,15	—	38,29
Cr···¹)	39,86	—	39,96	39,63	39,55	—	—	39,75
Mn··	26,62	—	26,57	26,65	26,53	26,31	—	26,54
Fe··	26,41	—	26,29	26,28	26,03	25,81	25,74	26,10
Co··	26,19	—	26,05	26,13	26,01	25,79	—	26,03
Ni··	26,00	—	25,85	25,64	25,59	25,34	—	25,68
Jodide								
H	18,70	18,70	18,79	18,89	18,89	—	—	18,79
Li	18,75	18,71	18,73	18,73	18,70	18,60	—	18,70
Na	19,33	—	19,37	19,42	19,44	19,50	—	19,41
K	21,55	—	21,50	21,45	21,35	21,15	—	21,40
Rb	22,75	22,79	22,82	22,77	22,75	22,83	—	22,78

¹) violett

die Werte $R\mathfrak{h}$ für große Verdünnung, in den folgenden die Einzelwerte für die verschiedenen Konzentrationen und zum Schluß die Mittelwerte aus diesen, alle für *Na*-Licht und 18⁰.

In manchen Fällen, in denen die Extrapolation der Werte A_n und A_s unsicher ist (bei geringer Löslichkeit, schwacher Dissoziation oder aus anderen Gründen) wurden die Werte der ersten Spalte direkt aus den Werten der folgenden extrapoliert (die betr. Werte sind geklammert), obwohl das unsicher ist, wegen des sehr verschiedenen Verhaltens der Refraktionswerte in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Konzentration. In den meisten Fällen sind ja die Änderungen überhaupt unerheblich und übertreffen kaum die Beobachtungsfehler, die für die

Tabelle VII 4.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Hydroxyde								
Li	4,71	4,73	4,79	4,75	4,73	4,69 [2])	—	4,73
Na	5,33	5,33	5,28	5,28	5,28	5,19	—	5,28
K	7,36	7,31	7,28	7,28	7,29	7,19	—	7,28
Rb	8,61	8,58	8,52	8,50	8,45	8,34	—	8,50
Perchlorate								
NH_4	17,46	17,48 [1])	17,49	17,46	—	—	—	17,47
Na	13,54	—	13,60	13,71	13,76	13,78	—	13,68
Chlorate								
H	12,24	—	12,10	12,23	12,21	12,22	—	12,20
Li	12,56	—	12,56	12,56	12,55	12,54	—	12,55
Na	13,05	13,03	13,09	13,14	13,12	13,14	—	13,10
$Cu^{\cdot\cdot}$	26,26	26,36	26,35	26,48	26,67	26,69	—	26,47
Mg	24,13	24,22	24,25	24,39	24,38	24,42	—	24,30
Ca	26,45	—	26,31	26,35	26,27	26,27	—	26,33
Sr	27,34	27,33	27,33	27,38	27,29	27,41	—	27,35
Ba	29,99	—	30,15	29,98	30,15	—	—	30,07
Zn	26,32	26,53	26,52	26,49	26,59	26,50	—	26,49
Cd	28,29	—	28,38	28,45	28,63	28,48	—	28,45
$Co^{\cdot\cdot}$	26,77	—	26,86	26,85	26,81	26,72	26,66	26,78
$Ni^{\cdot\cdot\cdot}$	26,22	—	26,36	26,31	26,25	26,21	—	26,27
Bromate								
Na	16,23	16,30	16,20	16,16	16,19	—	—	16,22
Mg	30,73	—	30,68	30,64	30,67	30,62 [2])	—	30,67
Sr	33,80	34,12	33,97	33,97	34,00	—	—	33,97
Zn	32,24	—	32,39	32,57	32,63	32,51 [2])	—	32,47
Jodate								
H	18,49	18,75	18,80	18,94	19,12	19,27	—	18,90
Li	18,81	19,05	19,18	19,18	19,20	19,17	—	19,10

1) $m = 0,3$ 2) $m = 3$

Tabelle VII 5.

Aqu. Konz. m =	0	0,2	0,5	1	2	4	5	Mittel
Nitrate								
Li	10,67	—	10,65	10,65	10,64	10,58	—	10,64
Na	11,24	11,15	11,19	11,20	11,16	11,06	—	11,17
K	13,26	13,22	13,20	13,24	13,22	12,91 [3])	—	13,18
Rb	14,66	14,82	14,92	14,96	14,96	14,97	—	14,88
Cs	17,35	17,36	17,36	17,36	—	—	—	17,36
$Cu^{\cdot\cdot}$	22,56	22,70	22,86	22,74	22,82	22,86	—	22,76
Ag	15,65	—	15,86	15,92	15,97	15,91	—	15,86
Be	20,80	—	20,80	20,82	20,74	20,68	20,60	20,71
Mg	20,38	20,20	20,42	20,57	20,67	20,62	—	20,47
Ca	22,64	22,60	22,56	22,52	22,52	22,48	22,47	22,54
Sr	23,73	23,52	23,70	23,70	23,68	23,72	—	23,68
Zn	22,35	22,29	22,43	22,45	22,50	22,04	—	22,35
Cd	24,45	24,42	24,43	24,46	24,39	24,47	—	24,44
Pb	(31,24)	—	31,23	31,22	31,27	—	—	31,24
$Mn^{\cdot\cdot}$	23,22	—	23,26	23,33	23,24	23,26	—	23,26
$Co^{\cdot\cdot}$	23,10	23,20	23,26	23,12	22,97	22,92	22,92	23,07
$Ni^{\cdot\cdot}$	22,91	23,00 [2])	22,86	22,64	22,49	22,46	22,58 [4])	22,66
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	35,93	—	35,90	35,89	35,78	35,62	—	35,82
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ [1])	34,73	34,65	34,47	34,24	—	—	—	34,52
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	30,38	—	30,26	30,31	30,23	30,14	30,00 [4])	30,22
$La^{\cdot\cdot\cdot}$	34,63	—	34,63	34,46	34,64	34,52	—	34,58
$Sm^{\cdot\cdot\cdot}$	43,15	—	43,38	43,44	43,58	43,55 [3])	—	43,42

1) violett 2) $m = 0,3$ 3) $m = 3$ 4) $m = 6$

relativen Werte bei den verschiedenen Konzentrationen auf einige Einheiten der letzten mitgeteilten Stelle zu schätzen sind. In vielen Fällen ist aber doch ein deutlicher Gang erkennbar, und zwar z. T. eine Abnahme mit steigender Konzentration namentlich bei höheren Konzentrationen (Beispiele: viele Chloride und Bromide besonders mehrwertiger Kationen), seltener und weniger ausgesprochen eine Zunahme ($CsCl$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, NaJ).

Tabelle VII 6.

Äqu. Konz. $m =$	0	0,2	0,5	1	2	4	Mittel
Sulfocyanate							
Li	17,57	—	17,54	17,47	17,41	17.38[3])	17,47
NH_4	21,95	22,02	22,06	22,19	22,03	21.93	22,04
Na	17,97	—	17,97	17,93	17,92	17,84	17,91
K	20,07	—	20,03	20.00	19,95	19,83	19.98
Formiate							
Li	9,56	—	9,57	9,55	9,54	9,49	9,54
Na	10,06	—	10,07	10,10	10,10	10,06	10,08
Mg	18,34	18,38	18.44	18,36	—	—	18,38
Ca	20,57	—	20,56	20.60	20.49	—	20,55
Sr	21,59	21,58	21,66	21,65	—	—	21,62
Ba	24.41	24.38	24.24	24.23	24,16	—	24.28
Zn	(20,13)	19.74	19.63[1])	—	—	—	19.83
Acetate							
Li	13,97	13,96	13,92	13,93	13,87	13,85	13,92
NH_4	18,61	—	18.64	18.61	18.61	18,61	18,62
Na	14,57	14,51	14,57	14,61	14,60	14,55	14,57
K	16,53	16.46	16,52	16,60	16,78	16,61	16,61
$Cu^{\cdot\cdot}$	(29,94)	30,25	30,16	30,09[4])	—	—	30,11
Mg	27,44	27,43	27,42	27,36	27,27	27,18	27,35
Sr	30,68	30,76	30,64	30,65	30,59	30,50[3])	30,64
Ba	33,20	—	33,07	33,15	33,00	33,09	33,10
Pb	37,96	37,81	37,95	37,97	37,97	—	37,93
Propionate							
Na	19,09	19,08	19,05	19,04	19,03	19,01	19,05
K	21,22	21,05	21,18	21,11	21,10	21,12	21,13
Ca	38,54	38,54	38,33	38,33	38,10	37,47[3])	38,22
Ba	41,62	41,43	41,36	41,24	41,31[2])	—	41,39

[1]) $m = 0,4$ [2]) $m = 1,5$ [3]) $m = 3$ [4]) $m = 0,7$

Tabelle VIII.

Molrefraktion R. Abhängigkeit von der Temperatur und Temperaturkoeffizient ϱ.

	6°	18°	30°	$10^5\varrho$		6°	18°	30°	$10^5\varrho$		0°	18°	36°	$10^5\varrho$
KJ	21,25	21,37	21,54	57	$NaClO_3$	13,08	13,23	13,31	73	$LiOH$	4,66	4,75	4,80	94
KBr	14,92	15,03	15,11	53	$Cu(ClO_3)_2$	26,32	26,56	26,74	65	$NaOH$	5,17	5,27	5,37	107
KCl	11,23	11,27	11,34	40	$Ba(ClO_3)_2$	29,88	30,12	30,46	80	KOH	7,11	7,28	7,36	83
$CuCl_2$	18,72	18,82	18,94	50	$NaNO_3$	11,04	11,14	11,22	78	$RbOH$	8,30	8,51	8,63	108
$BaCl_2$	22,04	22,24	22,44	75	$Mg(NO_3)_2$	20,56	20,64	20,80	49	$Na_2(CO_3)$	12,13	12,71	12,99	188
					$Ca(NO_3)_2$	22,42	22,58	22,74	59					

Manchmal, z. B. bei den *Zn*-Salzen, tritt aber auch ein allerdings nur flaches Maximum bei gewissen Konzentrationen auf, von dem die Werte nach größeren wie nach kleineren Konzentrationen abfallen. Bei größeren Konzentrationen nähern sich die Refraktionswerte der gelösten Salze denen der festen, die meist kleiner sind als jene, besonders wo sie einen stärkeren Abfall aufweisen. Nur in wenigen Ausnahmefällen sind für die festen Salze Refraktionswerte bestimmt worden, welche die der gelösten um ein Geringes übertreffen. Näheres darüber s. in Abschnitt 19.

13. Abhängigkeit der Refraktion von der Temperatur (Sporns, Ohle[1])). Bei einer kleineren Auswahl von Salzen (16) wurde der Einfluß der Temperatur auf die Refraktion der gelösten Salze für *Na*-Licht zwischen 6° und 30°, bzw. 0° und 36° bestimmt. Tab. VIII enthält die Ergebnisse; außer den Molrefraktionswerten bei 3 Temperaturen t_1, t_2, t_3 die daraus folgenden mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\varrho = \frac{R_{t_3} - R_{t_1}}{(t_3 - t_1)\, R_{t_2}},$$

die ausnahmslos positiv sind, die Refraktion steigt also mit zunehmender Temperatur. Es liegt nahe, die Werte von ϱ mit Ausdehnungskoeffizienten zu vergleichen, da ja die Refraktion die Bedeutung und Dimension eines Volumens hat, und da ergibt sich, daß sie von der Größenordnung des Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten um 18° sind (Wasser und Quecksilber $18 \cdot 10^{-5}$, Äthyläther $163 \cdot 10^{-5}$), aber alle

1) Nicht veröffentlicht.

größer, als die wässeriger Normallösungen von Elektrolyten, die zwischen 22 und $35 \cdot 10^{-5}$ liegen; ein gewisser Parallelismus zwischen den letzteren und den ϱ-Werten scheint, soweit das dürftige Beobachtungsmaterial ein Urteil gestattet, vorzuliegen.

14. **Abhängigkeit der Molrefraktion von der Wellenlänge.** Die Gleichungen (5) und (5a), S. 537 gelten für *Na*-Licht. Für andere Lichtarten ist auf die Abhängigkeit der Lichtbrechung des Wassers von diesen Rücksicht zu nehmen; an Stelle der Zahlen $\frac{70}{34}$ für $10\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$ und des Faktors 3,630 treten andere, die in einer Tabelle bei Heydweiller (15) zusammengestellt sind, entsprechend den allgemeinen Gleichungen für die Schwingungszahl ν bei der Äquivalentkonzentration m

$$R_\nu = 10\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\left\{\frac{6\,\Delta_n}{n_0^2+1-\frac{2}{n_0^2}} - 0{,}016\,m\Delta_n^2 + \frac{M}{10} - \Delta_s\right\} \qquad (6)$$

und für äußerste Verdünnung (Ionenlösungen):

$$R_\nu^0 = 10\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\left\{\frac{6\,A_n}{n_0^2+1-\frac{2}{n_0^2}} + \frac{M}{10} - A_s\right\}. \qquad (6a)$$

In Tabelle IX sind die hiernach aus den Beobachtungen von Lübben (19) und Grube (15) berechneten Werte von R_ν^0 für 17 Salze, nach steigender Dispersion geordnet, zusammengestellt.

15. **Die Eigenfrequenzen der Elektronen.** Um einen systematischen Überblick über die Versuchsergebnisse zu gewinnen, ist eine Theorie als Führer unentbehrlich. Die jetzt allgemein bevorzugten, von Bohr und Sommerfeld begründeten neueren Anschauungen, die auf anderen Gebieten so außerordentlich erfolgreich waren und sich, wie in einer umfassenden, scharfsinnigen und anschaulichen Darstellung Fajans und Joos (25) zeigten, auch für die Systematik der Refraktion bewährten, versagen aber einstweilen auf dem der Dispersion des Lichtes und müssen versagen, solange auch die einfachsten Atommodelle noch unbefriedigend und umstritten sind, und so wenig über die Eigenschwingungen der Elektronen in den Atomen und Molekeln aussagen.

Wir haben uns daher an die ältere Drudesche Theorie (26) angeschlossen, die sich hier deswegen bewährt, weil an der Dispersion der Elektrolyte gewissen Elektronen ein ganz über-

Tabelle IX.

Molrefraktion für große Verdünnung. Abhängigkeit von der Wellenlänge λ.

λ (Vakuum) 10^{-7} cm	1. NH_4F	2. Li_2SO_4	3. $NaClO_4$	4 $LiClO_3$	5. $NaClO_3$	6. $LiC_2H_3O_2$	7. $LiCl$	8. $NaCl$	9. $MnCl_2$	10. $NiCl_2$	11. $CsCl$	12. $LiBr$	13. $RbBr$	14. TlF	15. $Pb(C_2H_3O_2)_2$	16. $LiSCN$	17. NaJ
214,5	—	—	—	—	—	—	13,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
231,4	—	—	14,68	—	—	—	11,80	12,20	25,46	24,78	—	—	—	—	—	—	—
250,3	—	—	—	—	14,79	—	—	—	—	—	—	16,90	22,23	—	—	—	—
251,4	7,350	15,27	14,37	14,00	—	16,20	10,77	11,21	23,41	22,74	17,63	16,38	20,68	—	—	—	—
274,9	7,275	15,03	14,23	13,74	14,31	15,74	10,35	10,80	22,54	21,94	17,15	15,47	19,67	16,18	—	22,48	28,26
298,2	7,193	14,91	14,08	13,46	13,99	15,28	9,97	10,44	21,79	21,08	16,70	14,60	18,71	15,24	44,06	21,05	25,32
325,6	7,133	14,70	13,95	13,18	13,78	14,97	9,66	10,10	21,15	20,49	16,34	13,97	18,07	14,50	42,27	20,03	23,48
340,5	7,105	14,54	13,90	13,24	—	14,82	9,54	9,96	20,88	20,22	16,19	13,72	17,76	14,22	41,62	19,67	22,80
361,2	7,080	14,38	13,84	13,06	13,57	14,67	9,38	9,81	20,62	—	15,99	13,43	17,43	13,89	40,93	19,27	22,06
434,2 [1]	7,018	14,24	13,71	12,80	13,29	14,30	9,03	9,53	19,95	20,03	15,64	12,85	16,85	13,22	39,53	18,42	20,53
460,2	6,978	—	13,67	—	13,25	—	—	—	—	—	—	12,68	16,70	—	—	—	20,20
468,0	—	14,13	—	12,73	—	14,23	—	—	—	19,24		12,64	—	—	39,01	18,10	—
589,3 [1]	6,916	13,98	13,54	12,57	13,06	13,97	8,73	9,22	19,33	18,62	15,27	12,26	16,27	12,59	37,96	17,51	19,33
656,5 [1]	6,893	13,91	13,50	—	13,00	13,89	8,66	9,16	19,21	18.47	15,19	12,14	16,13	12,47	37,65	17,43	19,07
∞	6,828	13,76	13,28	12,32	12,80	13,65	8,415	8,88	18,66	18,01	14,92	11,73	15,71	11,98	36,69	16,77	18,24

1) Mit dem Pulfrichrefraktometer, die übrigen mit dem Quarzspektrographen bestimmt.

wiegender Anteil zukommt, so daß es genügt, diese herauszuheben und den viel weniger beteiligten Rest durch Mittelnahme summarisch zu behandeln. Ohne solche vereinfachenden Näherungsannahmen ist auch auf diesem Wege nicht viel zu erreichen.

Die Annahme, daß die ausgezeichneten Elektronen die vom Kation an das Anion übergehenden Valenzelektronen sind, wird durch verschiedene Umstände nahegelegt. Einmal dadurch, daß die Dispersion der Elektrolyte in erster Linie durch das Anion bestimmt wird, und wenigstens für Kationen niederer Ordnungszahl von diesen fast unabhängig ist. Sodann durch die Vergleichung der Dispersion der Halogenanionen mit der der entsprechenden Edelgase, z. B. von Chlor und Argon.

Es zeigt sich, daß die Edelgasdispersion bedeutend kleiner ist, als die der Elektrolyte, selbst für solche Anionen, die das Valenzelektron besonders fest binden (SO_4, ClO_4 vgl. Abschn. 15). So sind die Dispersionen, gemessen durch die Refraktionsunterschiede für die beiden Wasserstofflinien H_γ und H_α:

für *Li*- und *NaCl* 0,37, für $NaClO_4$ 0,21, für Argon 0,074.

Entsprechend läßt sich die Refraktion und Dispersion der Edelgase auf eine gewisse Anzahl gleicher Elektronen von derselben Eigenschwingungszahl zurückführen, was bei den Elektrolyten nicht möglich ist, bei denen man ohne die Annahme eines Elektrons auf je ein Äquivalent von relativ niedriger Eigenfrequenz nicht ausreicht.

Dementsprechend machen wir folgende Annahmen[1]):

1. Jedes Kation enthält eine gewisse Anzahl gebundener Elektronen von einer hohen Eigenfrequenz, dessen Einfluß auf die Dispersion gering ist.
2. Jedes Anion enthält gleichfalls eine größere Zahl solcher fester gebundener Elektronen hoher Eigenfrequenz, daneben aber eine der Valenzzahl entsprechende kleine Zahl loser gebundener (halbfreier) Valenzelektronen von wesentlich niedrigerer Frequenz, auf welche der Hauptanteil der Dispersion entfällt.
3. Allen Elektronen kommt das gleiche (normale) Verhältnis von Ladung zu Masse zu wie den langsamen β- und Kathodenstrahlen.
4. Die Gesamtzahl der Elektronen in der Molekel setzen wir gleich der Summe der Ordnungszahlen der in ihr vorhandenen Atome; die Zahl der gebundenen Elektronen gleich der Gesamtzahl, vermindert um die Zahl der Valenzelektronen.
5. In Ermangelung einer näheren Kenntnis der Einzelfrequenzen der gebundenen Elektronen setzen wir für diese einen gemeinsamen Mittelwert.

1) Etwas abweichend von den früher gemachten (H. Grube), was auf die Berechnung der Eigenschwingungen der Valenzelektronen, sowie auf den Anschluß der Berechnung des R an die beobachteten Werte nur sehr geringen Einfluß hat.

Diese letzte Annahme ist der schwächste Punkt unserer Darstellung, namentlich für die zusammengesetzten Ionen, bei denen auch noch Bindungselektronen auftreten; da indessen auch bei diesen sich noch recht hohe Mittelwerte der Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen errechnen, so kann man immerhin auf eine gewisse Annäherung der theoretischen Darstellung an die Erfahrung rechnen.

Gerechtfertigt werden die Annahmen dadurch, daß sich mit einem Minimum von willkürlichen Konstanten, nämlich zwei, aus ihnen eine sehr befriedigende Darstellung der beobachteten Refraktion, Dispersion, sowie auch der magneto-optischen Drehung ableiten läßt.

Wir benutzen folgende Bezeichnungen und Zahlenwerte:

ν Schwingungszahl der benutzten Lichtart, in 10^{-15} sec,

ν_1 Schwingungszahl der halbfreien Valenzelektronen,

ν_2 Schwingungszahl der gebundenen Elektronen,

p_1 und p_2 die Zahl der halbfreien bzw. gebundenen Elektronen in der Molekel,

$Ne = 2{,}895 \cdot 10^{14}$ die elektrostatische Ladung eines einwertigen g-Ions,

$\frac{e}{\mu} = 5{,}30 \cdot 10^{17}$ das Verhältnis von Ladung (elektrostatisch) zur Masse eines Elektrons,

R_ν^0 die optische Lorenz-Mol-Refraktion für $m = 0$ und Licht von der Schwingungszahl ν.

Die Theorie von Drude mit einer von Goldhammer (27) vorgeschlagenen Abänderung liefert dann bei Vernachlässigung der ultraroten Eigenschwingungen die Beziehung

$$R_\nu^0 = \frac{Ne}{3\pi}\frac{e}{\mu}\left\{\frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2}\right\} = 16{,}28_0\, C_\nu, \tag{7}$$

wenn

$$C_\nu = \frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2} \tag{8}$$

gesetzt wird.

R_ν^0 ist durch die Beobachtungen nach Gleichung (6a) und Tabelle IX, S. 541 gegeben, p_1 und p_2 durch Valenz- und Ordnungszahl, die

beiden einzigen willkürlichen Konstanten der Beziehung 7 ν_1 und ν_2 sind also aus Beobachtungen mit zwei verschiedenen Lichtfrequenzen ν und ν' und den entsprechenden Werten C_ν und $C_{\nu'}$ abzuleiten.

Zur Abkürzung setzend:

$$\left.\begin{aligned} N^2 &= (\nu^2 - \nu'^2)\frac{p_1 + p_2 + C_\nu \nu^2 + C_{\nu'}\nu'^2}{p_2(C_\nu - C_{\nu'}) - C_\nu C_{\nu'}(\nu^2 - \nu'^2)} - \nu^2\nu'^2 \\ M &= \frac{1}{2}\left\{\nu^2 + \nu'^2 - \frac{(C_\nu + C_{\nu'})(\nu^2 - \nu'^2)}{p_2(C_\nu - C_{\nu'}) - C_\nu C_{\nu'}(\nu^2 - \nu'^2)}\right\} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

erhält man:

$$\nu_1^2 = M + \sqrt{M^2 + N^2}, \quad (10)$$

$$\nu_2^2 = \frac{p_2}{C_\nu - \dfrac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2}} + \nu^2 = \frac{p_2}{C_{\nu'} - \dfrac{p_1}{\nu_1^2 - \nu'^2}} + \nu^2. \quad (10a)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen sind die Werte der folgenden Tabelle X, in die auch die Summe der Ordn.-Zahlen $p = p_1 + p_2$ aufgenommen sind, berechnet. Der Anschluß zwischen Beobachtung und Rechnung, über den Fig. 2 nach Tabelle IX einen Überblick gibt (für eine Auswahl), ist so gut, wie man nur verlangen kann; die Abweichungen bleiben durchaus innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, liegen in der Mehrzahl der Fälle unter 1 Prom. und steigen nur in Ausnahmefällen, in denen die Unsicherheit der Bestimmungen besonders groß ist, bis 5 Prom., z. B. beim Li_2SO_4; für die schwach dispergierenden Salze sind die Berechnungen überhaupt am unsichersten.

Da die Dispersion (wie auch die Refraktion) mit abnehmender Schwingungszahl wächst, so zeigt die Tabelle X deutlich, wie viel größer der Anteil eines halbfreien Valenzelektrons an ersterer ist, als der der gebundenen Elektronen. Die Werte von ν_2^2 liegen in der Mehrzahl der Fälle (11 von 17) um 100 herum (zwischen 90 und 114), während ν_1^2 zwischen 2 und 8 liegt.

Besonders niedrige Werte von ν_2^2 haben Salze mit zusammengesetzten Ionen, bei denen

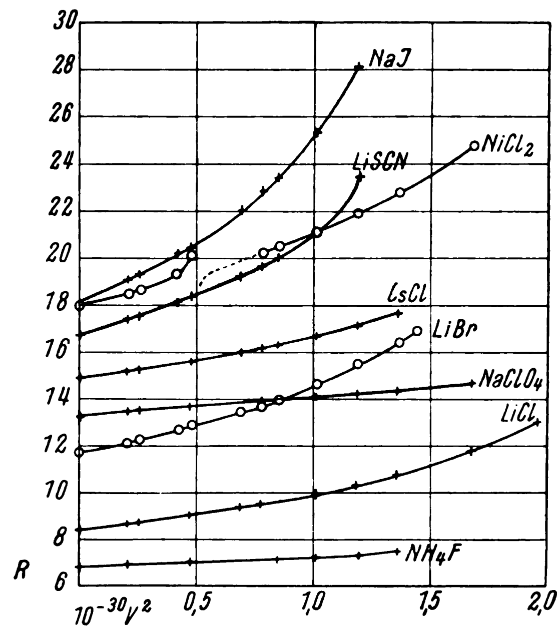


Fig. 2.

man eine lockere Verbindung der Atome annehmen darf (NH_4-Kation, SCN-, $C_2H_3O_2$-Anion). Die Li-Salze haben etwas kleineres ν_2^2 als der

Tabelle X.

Ordnungszahlen p und Quadrate der Eigenschwingungszahlen der halbfreien und gebundenen Elektronen ν_1 und ν_2.

	1. NH_4F	2. Li_2SO_4	3. $NaClO_4$	4. $LiClO_3$	5. $NaClO_3$	6. $LiC_2H_3O_2$	7. $LiCl$	8. $NaCl$	9. $NiCl_2$
p	20	54	60	44	52	34	20	28	62
$10^{-30}\,\nu_1^2\,\sec^{-2}$	7,98	6,15	5,91	4,514	4,367	3,786	3,845	3,862	3,852
$10^{-30}\,\nu_2^2\,\sec^{-2}$	64,62	100,42	90,36	78,35	91,60	56,43	73,98	94,47	102,06
$10^{10}\,\lambda_1^2\,\mathrm{cm}^2$	1,124	1,463	1,522	1,994	2,061	2,377	2,341	2,331	2,336
$10^3(R_\nu^{0'} - R_D^{0'})$ [1]	102	129	164	228	236	300	302	312	—

	10. $MnCl_2$	11. $CsCl$	12. $LiBr$	13. $RbBr$	14. TlF	15. $Pb(C_2H_3O_2)_2$	16. $LiSCN$	17. NaJ
p	59	72	38	72	90	144	32	64
$10^{-30}\,\nu_1^2$	3,848	3,677	2,986	2,922	2,817	2,720	2,550	2,118
$10^{-30}\,\nu_2^2$	91,00	110,19	95,65	174,06	239,3	93,55	46,98	96,44
$10^{10}\,\lambda_1^2$	2,339	2,448	3,028	3,152	3,195	3,309	3,530	4,249
$10^3(R_\nu^{0'} - R_D^{0'})$	319	373	586	585	633	781	846	1205

[1]) Für 1 Äquivalent.

Durchschnitt, *Rb-*, *Cs-*, *Tl*-Salze etwas größeres; die größere Kernladung scheint also festere Bindung der Elektronen zu bedingen. Beim Bleiacetat wird wohl die festere Bindung im Kation durch die lockere im Anion ausgeglichen.

Der in Vergleichung mit NH_4F sehr kleine Wert bei ν_1^2 bei TlF läßt das Auftreten eines besonderen Umstandes, vielleicht von Komplexionen vermuten.

Eine andere Besonderheit tritt beim $NiCl_2$ auf; wie die Zahlen der Tabelle IX, besonders deutlich aber die graphische Darstellung (Fig. 2)

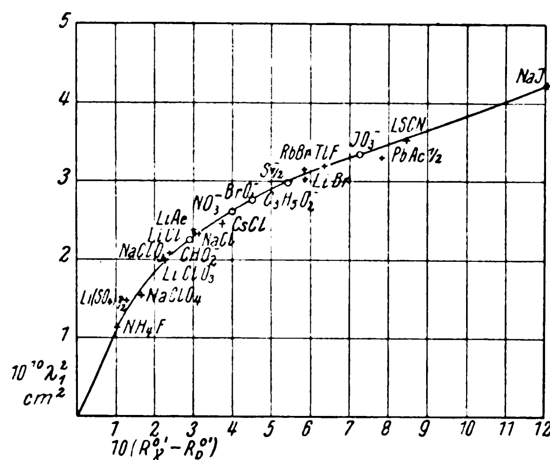


Fig. 3.

zeigen, ist die Dispersion gegen das violette Ende des sichtbaren Spektrums hin anomal; hier tritt also ein Absorptionsstreifen von geringer Breite auf. Während der Dispersionsverlauf oberhalb und unterhalb dieses Gebietes durch die Gleichung (7) sich gut darstellen läßt, bedarf diese, um auch das Absorptionsgebiet zu umfassen, noch eines Zusatzgliedes mit einer dritten Frequenz ν_3, die sich aus den Beobachtungen in diesem Gebiete annähernd berechnen läßt, während diese Beobachtungen für die Berechnung von ν_1 und ν_2 ausgeschaltet werden mußten; die vollständige, der Gleichung (8) entsprechende Formel lautet also:

$$C_\nu^2 = \frac{p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{p_2}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{p_3}{\nu_3^2 - \nu^2}.$$

Es ergibt sich:

$$p_3 = 9{,}20 \cdot 10^{-4};\quad \nu_3^2 = 0{,}497 \cdot 10^{30}\ \mathrm{sec}^{-2};$$
$$\lambda_3 = 425{,}5\ \mu\mu.$$

Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Anomalie, der wohl auch die schwache grüne Farbe des $NiCl_2$ zuzuschreiben ist, auf die Bildung von Komplexionen in äußerst geringer Konzentration (wie der kleine Wert von p_3 zeigt, nur etwa $^1/_{1000}$ Mol/L.) zurückführt.

16. Ultraviolette und sichtbare Dispersion. Da das Beobachtungsmaterial für die ultraviolette Dispersion noch recht beschränkt, und seine Erweiterung zeitraubend und schwierig ist, so verlohnt sich die Erörterung der Frage, ob man aus der in viel weiterem Umfang untersuchten sichtbaren Dispersion etwa auch Werte der Eigenfrequenz der Valenzelektronen ableiten kann. Das ist nun in der Tat möglich mit Hilfe empirischer Beziehungen, wie eine graphische Darstellung der Abhängigkeit jener Eigenfrequenzen von der sichtbaren Dispersion erkennen läßt.

Als Maß der letzteren diene der Unterschied der Äquivalentrefraktion bei großer Verdünnung für die Wasserstofflinie H_γ und die *D*-Linie: $R_\gamma^{0\prime} - R_D^{0\prime}$, als Maß der ersteren die Quadrate der Wellenlängen λ_1^2, für die Eigenschwingungen der Valenzelektronen, die sich hier besser eignen, als die Schwingungszahlen, weil für $\lambda_1^2 = 0$ auch $R_\gamma^{0\prime} - R_D^{0\prime} = 0$ ist, die Kurve also vom Anfangspunkt der Koordinaten ausgeht, wenn λ_1^2 als Funktion von $R_\gamma^{0\prime} - R_D^{0\prime}$ dargestellt wird. In der Tabelle X sind daher auch die letzteren Werte aufgenommen. Wie Fig. 3 zeigt, schließen sich die durch Kreuze bezeichneten berechneten Werte von λ_1^2 ziemlich gut an einen kontinuierlichen Kurvenzug an, der nun dazu dienen kann für λ_1^2 Näherungswerte auch für andere Salze, für welche die sichtbare Refraktion bekannt ist, zu bestimmen. So ergeben sich für Salze leichter Kationen die folgenden zusammengehörigen Werte von

Tabelle XI.

	$10^3(R_\gamma^{0\prime} - R_D^{0\prime})$	$10^{10}\lambda_1^2$	$10^{-30}\nu_1^2$
NO_3 [1])	400	260	(3,46) [1])
BrO_3	447	275	3,27
JO_3	734	335	2,69
CHO_2	290	225	4,00
$C_3H_5O_2$	450	275	3,27
$S_{1/2}$ [2])	540	300	(3,00) [2])

Natürlich kann man die Gleichungen (10) und (10a) des vorigen Abschnitts (S. 543) auch auf zwei Lichtarten des sichtbaren Spektrums anwenden, aber die Berechnungen werden dann

1) Dieser Wert kann nur mit Vorbehalt gegeben werden; die Nitrate haben alle jenseits des violetten Endes des sichtbaren Spektrums ein breites Absorptionsgebiet, dessen Einfluß sicher die Dispersion im Sichtbaren vergrößert.

2) Nach Beobachtungen von Kümmel, die wir hier wegen Unstimmigkeiten infolge schneller Änderung der Lösung durch Hydrolyse und CO_2-Aufnahme wegließen. Die Dispersion dürfte aber annähernd richtig sein.

wegen des kleinen Intervalls noch unsicherer, als die vorstehende Interpolation.

Besonders unsicher wird die Berechnung der Eigenschwingungen, (sowie auch die Zurückführung der Refraktion auf lange optische Wellen, vgl. Abschnitt 17) bei den gefärbten Salzen, die im Sichtbaren ein Gebiet anomaler Dispersion haben. Aus diesem Grunde wurde davon ganz abgesehen.

17. **Zurückführung der Refraktionswerte für *Na*-Licht auf lange optische Wellen.** Die Feststellungen der beiden letzten Abschnitte erlauben uns, die auf kleine Konzentrationen zurückgeführten Refraktionswerte auch für niedrige optische Schwingungszahlen zu bestimmen, bei welchen die Dispersion verschwindet, d. h. auf Schwingungszahlen, deren Quadrate für die erzielte Genauigkeit zu vernachlässigen sind gegen die Quadrate der kleinsten Elektroneneigenschwingungszahlen. Das trifft zu für Schwingungszahlen, die kleiner sind, als $^1/_{10}$ der roten Wasserstoffstrahlen H_α oder kleiner als $0{,}045 \cdot 10^{15}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Das sicherste und einfachste Mittel hierfür bietet die Formel (7) S. 542), die für $\nu = 0$ wird

$$R_0{}^0 = 16{,}28 \left\{ \frac{p_1}{\nu_1{}^2} + \frac{p_2}{\nu_2{}^2} \right\} \qquad (7\,\mathrm{a})$$

indem man darin die Werte $\nu_1{}^2$ und $\nu_2{}^2$ aus Tabelle X (Abschnitt 15) einsetzt. Die so errechneten Werte stehen in Tabelle IX (Abschnitt 14) in der letzten Zeile. Aber es genügen für diese Berechnung auch Näherungswerte der beiden Konstanten, die in Tabelle X enthalten sind, und diese sind für Salze mit den Anionen, bei der geringen Abhängigkeit der ν_1 Werte vom Kation leicht durch Analogie zu erhalten. Für andere Anionen kann man die Feststellung des Abschnitts 16 benutzen.° Wenn ν_1 bekannt ist, so berechnet sich $\nu_2{}^2$ nach Formel (7) (S. 542), indem man für $R_\nu{}^0$ und ν^2 die Werte für Natriumlicht einsetzt.

Endlich gibt es auch noch eine brauchbare Möglichkeit aus zwei Werten der sichtbaren Refraktion für die H_γ und die D-Linie, die Nullrefraktion abzuleiten; denn es gilt, wie die folgende Tabelle XII zeigt, mit einer Annäherung von ca. 10 Proz. die Beziehung

$$\frac{R_D{}^0 - R^0{}_0}{R_\gamma{}^0 - R_D} \sim 1\,.$$

Für kleinere Dispersionen, als die der Chlorate, kann man ohne merklichen Fehler

$$R_D{}^0 - R_\nu{}^0 = R_\gamma{}^0 - R_D{}^0$$

setzen; für die Chlorate wird man durch Zufügung des Faktors 1,09 rechts, für Acetate und Chloride der leichteren Kationen des Fak-

Tabelle XII.

Äquivalente Refraktionsunterschiede und ihr Verhältnis.

	NH_4F	$Li(SO_4)_{1/2}$	$NaClO_4$	$LiClO_3$	$NaClO_3$	$LiAc$	$LiCl$	$NaCl$	$Mn''_{1/2}Cl$	$CsCl$	$LiBr$	$RbBr$	TeF	$Pb_{1/2}Ac$	$LiSCN$	NaJ
$10^3(R_\gamma^0 - R_D^0)$	102	129	164	228	236	300	302	312	319	373	586	585	633	781	846	1205
$10^3(R_D^0 - R_0^0)$	88	111	157	248	258	317	311	342	331	350	535	557	605	639	800	1087
$\frac{R_D^0 - R_0^0}{R_\gamma^0 - R_D^0}$	0,86	0,86	0,96	1,09	1,09	1,06	1,03	1,09	1,04	0,94	0,93	0,95	0,96	0,82	0,95	0,90
Mittel	0,89			1,09		1,05				0,94			0,91			

Tabelle XIII.

Molrefraktion für kleine Konzentration und kleine optische Frequenz (Nullrefraktion).

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	ClO_4^-	ClO_3^-	BrO_3^-	JO_3^-	NO_3^-	CHO_2^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_3H_5O_2^-$	SCN^-	SO_4^{--}	
H^+		**8,22** — 0,66	3,34 **11,56** — 0,76	9,39 **17,61** — 0,63	—3,94 **4,28** — 0,95		3,78 **12,00** — 0,81		9,57 **17,79** — 0,73							— 0,75
Li^+		**8,42** — 0,46	3,31 **11,73** — 0,60	9,24 **17,66** — 0,58	—3,80 **4,60** — 0,63		3,90 **12,32** — 0,49		9,70 **18,12** — 0,60	1,85 **10,27** — 0,57	0,85 **9,27** — 0,51	5,23 **13,65** — 0,58		**8,35** 16,77 — 0,44	— 1,54 **13,76** — 0,47	— 0,55
Na^+	(2,82)	**8,88**	3,45 **12,33**	9,35 **18,24**	—3,65 **5,23**	4,50 **13,38**	3,92 **12,81**		(18,52)	1,96 **10,84**	0,90 **9,78**	5,35 **14,23**	9,81 **18,69**	8,33 **17,21**	— 1,54 **14,69**	0
K^+	**4,88** — 6,05 2,06	**10,93** 2,05	3,47 **14,40** 2,07	9,39 **20,32** 2,08	—3,68 **7,25** 2,02			6,92 **15,80**		1,91 **12,84** 2,00		5,25 **16,18** 1,95	9,89 **20,82** 2,13	8,35 **19,28** 2,07		+ 2,05
Rb^+	**6,33** — 6,07 3,51	12,40	**3,31** 15,71 3,38	9,18 **21,58** 3,34	—3,91 **8,49** 3,26					2,00 **14,40** 3,56					— 1,50 **21,80** 3,56	3,15
Cs^+		**14,92** 6,04	3,43 **18,35** 6,02							1,99 **16,91** 6,07						6,04
NH_4^{++}	**6,83** — 6,08 4,01	**12,91** 4,03	3,43 **16,34**			4,39 **17,30** 3,92						5,32 **18,23** 4,00		8,25 **21,16** 3,95		3,90
Ag^+	**7,06** — 6,06 4,24	**(13,10)**								1,93 **15,03** 4,19						4,22
Tl^+	**11,98** — 6,03 9,13	**(18,01)**													— 1,58 **32,86** 9,09	9,11
Be^{++}		**15,62** — 1,07								2,18 **19,98** — 0,85						— 0,96
Mg^{++}		**15,86** — 0,95	3,44 **22,71** — 0,98				3,90 **23,65** — 0,97			1,89 **19,64** — 1,02	0,92 **17,70** — 0,93	5,41 **26,68** — 0,89				— 0,95
Ca^{++}		**(18,08)**					3,93 **25,93** 0,15			1,89 **21,84** 0,08	0,93 **19,93** 0,19					+ 0,15
Sr^{++}		**19,00** 0,62					3,89 **26,78** 0,58	6,98 **29,82** — 0,89		1,97 **22,94** 0,63	0,96 **20,92** 0,68	5,36 **29,75** 0,65	9,83 **37,74** 0,18			0,63
Ba^{++}		**21,30** 1,77	3,56 **28,41** 1,88				4,05 **29,40** 1,89				1,09 **23,48** 1,96	5,45 **32,20** 1,87				1,85
Zn^{++}		**(17,70)**					4,04 **25,78** + 0,08			1,93 **21,55** — 0,06	0,90 **19,50** — 0,03		9,79 **40,87** 1,75			— 0,03
Cd^{++}		**19,72** 0,98	3,41 **26,53** 0,94				4,00 **27,72** 1,05			1,93 **23,58** 0,95						+ 0,98
Pb^{++}		**(25,98)**						6,83 **31,33** — 0,13		1,95 **29,88** 4,10		5,36 **36,69** 4,12				4,11
Mn^{++}		**18,66** 0,45	3,39 **25,43** 0,39							1,85 **22,36** 0,34						0,39
Ni^{++}		**18,01** 0,13	3,40 **24,81** 0,08				3,94 **25,88** 0,13			2,02 **22,05** 0,19						0,135
Al^{+++}		**23,69** — 0,98								1,87 **29,31** — 1,07						— 1,025
	— $6,05_5$	0	+ $3,40_5$	+ 9,31	— 3,80	+ $4,44_5$	3,94	6,91	9,64	$1,94_5$	$0,93_5$	5,34	9,33	8,82	— 1,54	

tors 1,05, für Chloride der schwereren Kationen und Bromide des Faktors 0,94, für stärker dispergierende Salze des Faktors 0,91, keinen merklichen Fehler in der Zurückführung begehen. Für andere Dispersionen ist der Faktor leicht aus den vorstehenden Werten zu bestimmen.

In dieser Weise sind die in Tabelle XIII zusammengestellten Werte der Nullrefraktion (für kleine Konzentrationen und kleine optische Frequenzen) ermittelt.

In dieser Tabelle sind in die vertikalen Zwischenspalten auch noch aufgenommen die Unterschiede der verschiedenen Anionen gegen Cl^- bei gleichem Kation und in die horizontalen Zwischenzeilen die Unterschiede der verschiedenen Kationen gegen Na^+ bei gleichem Anion. Wenn das Gesetz von der Additivität der Ioneneigenschaften für die Nullrefraktionen gilt, sollten die in einer Horizontalreihe, sowie die in einer Vertikalreihe stehenden Zahlen konstant sein.

Die Vergleichung mit den rechts und unten in der Tabelle stehenden Mittelwerten zeigt, daß das ziemlich zutrifft; die Abweichungen überschreiten nicht die Bestimmungsfehler, die durch die Unsicherheiten der doppelten Extrapolation (auf kleine Konzentration und kleine Schwingungszahlen) zum Teil nicht unwesentlich vermehrt sind.

Na^+ und Cl^- wurden als Vergleichsionen gewählt, weil für sie die ausgedehntesten Reihen vorliegen; die wenigen Lücken wurden der besseren Übersicht halber mit Hilfe der Mittelwerte der Unterschiede ausgefüllt; die betreffenden nicht aus Beobachtungen unmittelbar abgeleiteten Werte sind geklammert.

18. **Die Verteilung der Molrefraktion auf die einzelnen Ionen. Scheinbare und wahre Refraktion der Ionen im Wasser.** Von besonderem Interesse ist es, die Werte der Nullrefraktion für die einzelnen Ionen zu kennen. Ein früherer Zerlegungsversuch (Heydweiller (13)) war nur ein Notbehelf in Ermangelung von etwas Besserem und kann nicht aufrecht erhalten werden. Das Bessere haben vor kurzem die Herren Fajans und Joos (25) geliefert. Sie zeigen, wie man an der Hand des periodischen Systems und der neueren Anschauungen über die Konstitution der Atome durch Vergleichung der Refraktion einerseits der Alkalikationen und andererseits der Halogenanionen mit der der zwischenstehenden Edelgase zu gewissen Ungleichheitsbedingungen gelangt, die dazu dienen können, Grenzwerte für die Refraktion der genannten Ionen zu bestimmen und aus diesen Näherungswerte abzuleiten. Die von Fajans und Joos abgeleiteten Grenzwerte lassen aber noch einen ziemlichen Spielraum und damit eine Unsicherheit, die sie durch weitere Überlegungen und Zusammenhänge abschwächen.

Wir nehmen denselben Ausgangspunkt, verfolgen aber einen etwas anderen Weg, der zu größerer Bestimmtheit, aber auch etwas abweichenden Ergebnissen führt.

Die Ungleichungen von Fajans und Joos lauten für die Refraktion der Anionen R^- und Kationen R^+ vom Edelgasbau (R^e Refraktion der Edelgase von der gleichen Ordnung):

$$\frac{R^{--}}{R^-} > \frac{R^-}{R^e} > \frac{R^e}{R^+} > \frac{R^+}{R^{++}} > \cdots \quad (11)$$

in leicht verständlicher Bezeichnung und

$$\frac{R_1^e}{R_1^+} > \frac{R_2^e}{R_2^+} > \frac{R_3^e}{R_3^+} > \cdots \quad (12)$$

worin der Zahlenindex die Reihenfolge der Ordnungszahlen angibt also 1 He und Li^+, 2 Ne und Na^+ usf.

Sie werden damit begründet, daß der Zuwachs der Kernladungen um eine Einheit, wie er beim Übergang vom Halogenion zum Edelgas und von letzterem zum Alkaliion statthat, eine um so kleinere Änderung der Eigenschaften bewirken muß, je größer die vorhandene Kernladung, je höher also die Ordnungszahl der betr. Glieder im periodischen System ist.

Aus vorstehenden Ungleichungen (12) ergeben sich unmittelbar die weiteren

$$\frac{R_1^+}{R_1^e} < \frac{R_2^+ - R_1^+}{R_2^e - R_1^e} < \frac{R_2^+}{R_2^e} \quad (12a)$$

und die analogen mit anderen Ordnungszahlen. Hierin sind nun bekannt die Edelgasrefraktionen und ihre Unterschiede (C. u. M. Cuthbertson (24)) und aus Tabelle XIII (Mittelwerte) die von der Zerlegung unabhängigen Unterschiede $R_2^+ - R_1^+$ der Kationenrefraktionen. Somit können sie dazu dienen, für die letzteren selbst obere und untere Grenzwerte abzuleiten, für die Endglieder der Reihe allerdings nur obere, bzw. nur untere Grenzwerte.

Die Messungen von C. u. M. Cuthbertson (24) ergeben für die Edelgase folgende Werte der Nullrefraktion:

$$R_0^{He} = 0{,}518; \quad R_0^{Ne} = 0{,}995; \quad R_0^{A} = 4{,}14;$$
$$R_0^{Kr} = 6{,}26; \quad R_0^{Xe} = 10{,}18$$

und die Tabelle XIII liefert für die Unterschiede der Nullrefraktionen der Alkalikationen folgende Mittelwerte (denen die wahrscheinlichen Fehler zugefügt sind):

$$R_0^{K^+} - R_0^{Na^+} = 2{,}04 \pm 0{,}03;$$
$$R_0^{Rb^+} - R_0^{Na^+} = 3{,}43 \pm 0{,}05;$$
$$R_0^{Cs^+} - R_0^{Na^+} = 6{,}04 \pm 0{,}02.$$

Von Li^+ wollen wir vorerst absehen.

Durch verschiedene Kombination der Ordnungszahlen z. B. 5 mit 4, 3 oder 2 usw. erhält man aus (12a) für R_0^{Cs+} drei untere Grenzwerte für R_0^{Rb+} zwei untere und einen oberen, für R^{K+} einen unteren und zwei obere, für R_0^{Na} drei obere. Nun weichen die einzelnen Werte für dieselbe Grenze nur um wenige Tausendstel voneinander ab, so daß wir uns mit der Mitteilung der Mittelwerte begnügen können. Diese sind folgende:

$$R_0^{Cs+} > 6{,}71,$$
$$4{,}12 > R_0^{Rb+} > 4{,}09,$$
$$2{,}73 > R_0^{K+} > 2{,}685,$$
$$0{,}649 > R_0^{Na+}.$$

Die beiden Grenzen liegen, wie man sieht, für R_0^{Rb+} und R_0^{K+} so nahe zusammen, daß für die Wahl der Werte nur ein geringer Spielraum bleibt, und die letzteren sind weiter noch dadurch bestimmt, daß ihre Unterschiede die vorstehend angeführten Beträge haben müssen. Nun entspricht aber der obige Unterschied $R_0^{Cs+} - R_0^{Na+} = 6.04 \pm 0.02$ innerhalb seiner Genauigkeitsgrenzen dem Unterschiede zwischen der unteren Grenze von R_0^{Cs+} und der oberen von R_0^{Na+} nämlich 6,061. Daraus folgt erstens, daß die Werte von R_0^{Cs+} und R_0^{Na+} innerhalb der Bestimmungsfehler mit ihren Grenzwerten zusammenfallen und zweitens, daß der für R_0^{Na+} unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Wasserrefraktion abgeleitete Wert seiner wahren Refraktion entspricht; denn ein größeres R_0^{Na+} ist mit der letzten der obigen Ungleichungen nicht vereinbar. Sollte eine Wasserkontraktion durch eines der obigen Alkalikationen bewirkt werden, so müßte sie es von allen und zwar um so stärker, je höher die Ordnungszahl und das Atomvolumen, was ausgeschlossen ist.

Anders verhält es sich mit Li^+. Aus dem Unterschied der Tabelle XIII für $R_0^{Na+} - R_0^{Li+} = 0{,}53$ errechnet sich ein unterer Grenzwert für $R_0^{Na+} > 0{,}575$, der beträchtlich kleiner ist, als der obere Grenzwert, was schon auf ein anderes Verhalten des Li^+ hindeutet.

Legen wir jetzt zunächst die Refraktionswerte für die übrigen Alkalikationen fest, so daß den obigen Grenzbedingungen genügt wird und zugleich die festgelegten Unterschiede herauskommen. Das geschieht durch folgende Werte:

$$\underline{R_0^{Cs+} = 6{,}71;\quad R_0^{Rb+} = 4{,}10_5;\quad R_0^{K+} = 2{,}71;}$$
$$\underline{R_0^{Na+} = 0{,}65.}$$

Mit dem Wert von R_0^{Na+} läßt sich ein oberer Grenzwert von R_0^{Li+} berechnen; denn es muß sein

$$\frac{R_0^{Na+} - R_0^{Li+}}{R_0^{Ne} - R_0^{He}} > \frac{R_0^{Na+}}{R_0^{Ne}} > \frac{R_0^{Li+}}{R_0^{He}},$$

die beiden Vergleichungen ergeben identisch

$$R_0^{Li+} < 0{,}338_4.$$

Als untere Grenze läßt sich der aus dem Refrakt.-Unterschied der Tabelle XIII

$$R_0^{Na+} - R_0^{Li+} = 0{,}53$$

folgende Wert 0,12 angeben.

Der Spielraum zwischen den beiden Grenzen ist noch beträchtlich. Beachten wir aber das Verhältnis $\frac{R_0^e}{R_0^+}$, das sich ergibt für:

	Xe/Cs^+	Kr/Rb^+	A/K^+	Ne/Na^+	He/Li^+
$\frac{R_0^e}{R_0^+} =$	1,517,	1,525,	1,528,	1,531,	1,551,

wenn man für Li^+ den oberen Grenzwert der Refraktion einsetzt, so zeigt dieser Verlauf, daß, obwohl ein stärkerer Anstieg des Verhältnisses vom vorletzten zum letzten Glied der Reihe zu erwarten ist, die wahre Refraktion von Li^+ nicht viel kleiner sein wird, als 0,33, also um etwa 0,2 größer ist, als die scheinbare; und eine Wasserkontraktion in diesem Betrage eintritt.

Wir können weiter feststellen, daß das Verhältnis zwischen der Refraktion der Alkalikationen und der benachbarten Edelgase bis auf einige Prozente konstant ist und etwa $^2/_3$ beträgt.

Beim Übergang zur folgenden Gruppe der zweiwertigen Kationen kommen wir auf noch unsichereren Boden. Denn für diese ist, mit Ausnahme vielleicht des Ba^{++}, wie Fajans und Joos zeigten, eine beträchtliche Wasserkontraktion anzunehmen, sodann haben wir hier die scheinbaren Refraktionen, als meist sehr kleine Unterschiede der Mol- und der Anionenrefraktion mit relativ viel größeren Beobachtungsfehlern behaftet. Wir sind also ganz auf die Analogien nach Fajans und Joos angewiesen.

Setzen wir mit diesen die wahre Refraktion von Ba^{++} gleich der scheinbaren, also $R_0^{B++} = 5{,}00$ nach Tabelle XIII, so folgt daraus:

$$\frac{R_0^{Xe}}{R_0^{Ba++}} = 2{,}036 \text{ und } \frac{R_0^{Cs+}}{R_0^{Ba++}} = 1.355,$$

d. h. die Refraktion der zweiwertigen Kationen der zweiten Gruppe würde annähernd $\frac{3}{4}$ von der Refraktion der einwertigen Kationen der ersten, und $\frac{1}{2}$ von der Refraktion der Edelgase sein.

Nehmen wir nun weiter für das Verhältnis der ersteren einen ähnlichen Anstieg in der Reihe an, wie für das der letzteren, so ergeben sich die folgenden den Fajans-Joosschen Un-

gleichungen genügenden hypothetischen wahren Refraktionswerte, für die eine weitere Kontrolle zurzeit nicht möglich ist.

$$R_0^{Ba++} = 5{,}00; \quad R_0^{Sr++} = 3{,}02_5;$$
$$R_0^{Ca++} = 1{,}97; \quad R_0^{Mg++} = 0{,}46_5;$$
$$R_0^{Be++} = 0{,}23_7.$$

Der letzte Wert ist der unsicherste von allen.

Die scheinbare Ionenrefraktion im Wasser andererseits läßt sich für alle in Tabelle XIII enthaltenen Kationen und Anionen aus den Molrefraktionen und den Alkalikationenrefraktionen auf S. 548 ableiten. Eine Zusammenstellung dieser Werte mit den wahren Refraktionswerten, soweit hier Angaben möglich sind, gibt Tabelle XIV, wobei die wegen der Wasserkontraktion unsicheren Werte geklammert sind; für NH^+, Ag^+, Tl^+ haben wir letztere, wie für die meisten Alkalikationen gleich Null angenommen; und das Verhältnis der wahren Refraktion der dreiwertigen Kationen der dritten Gruppe zu der der zweiwertigen der zweiten Gruppe zu $\frac{4}{5}$ annähernd. Für Cd^{++} wurde die Wasserkontraktion etwas kleiner, als für Sr^{++} angesetzt.

Als Unterschiede der Mol- und der Kationrefraktion ergibt sich ferner:

$$R_0^{Cl-} = R_0^{KCl} - R_0^{K+} = 10{,}93 - 2{,}71 = 8{,}22$$

und

$$R_0^{Br-} = R_0^{RbBr} - R_0^{Rb+} = 15{,}70 - 4{,}10 = 11{,}60$$

für die scheinbare Refraktion der Anionen, die wir der wahren gleichsetzen. Der Unterschied

$$R_0^{Br-} - R_0^{Cl-} = 3{,}38$$

entspricht nahezu dem Mittelwert $3{,}40_5$ der Tabelle XIII.

Dieselbe ergibt die Unterschiede der Refraktion:

$R_0^{J-} - R_0^{Cl-} = 9{,}31$ und $R_0^{F-} - R_0^{Cl-} = -6{,}05$, woraus mit vorstehendem Wert für $R_0^{Cl-} = 8{,}22$ folgt:

$$R_0^{J-} = 17{,}53 \text{ und } R_0^{F-} = 2{,}17.$$

Diese scheinbaren Refraktionswerte setzen wir für Cl^-, Br^-, J^- gleich den wahren. Für F^- müssen wir die Frage offen lassen. Andererseits kann man aber die obigen Überlegungen und Berechnungen für die Alkalikationen (S. 541—542) auch auf die Halogenanionen anwenden, die ja ebenfalls Edelgasatombau haben sollen. Hier ergeben sich aber Widersprüche.

Die in derselben Weise, wie oben abgeleiteten Grenzwerte sind folgende:

$$17{,}04;\ 15{,}70;\ 15{,}38 > R_0^{J-},$$
$$11{,}22;\ 10{,}01 > R_0^{Br-} > 9{,}45,$$
$$7{,}96 > R_0^{Cl-} > 6{,}62.$$

Tabelle XIV.

1. Auf ein Äquivalent bezogene Unterschiede der Nullrefraktion der Kationen gegen Na^+, der Anionen gegen Cl^-.
2. Scheinbare Nullrefraktion der Ionen im Wasser.
3. Wahre Nullrefraktion der Ionen. Die geklammerten Werte sind nur geschätzt.

	1	2	3
H^+	— 0,74	— 0,09	—
Li^+	— 0,53	+ 0,12	(0,33)
Na^+	0	0,65	0,65
K^+	+ 2,06	2,71	2,71
Rb^+	+ 3,45	4,10	4,10
Cs^+	+ 6,06	6,71	6,71
NH_4^+	+ 4,00	4,65	4,65
Ag^+	+ 4,22	4,87	4,87
Tl^+	+ 9,08	9,73	9,73

	1	2	3
Be^{++}	— 0,96	— 0,62	(0,23)
Mg^{++}	— 0,95	— 0,60	(0,46₅)
Ca^{++}	+ 0,15	+ 1,60	(1,97)
Sr^{++}	+ 0,63	+ 2,56	(3,02₅)
Ba^{++}	+ 1,85	+ 5,00	5,00
Zn^{++}	— 0,03	+ 1,24	—
Cd^{++}	— 0,98	+ 3,26	(3,65)
Pb^{++}	+ 4,11	+ 9,52	—
Mn^{++}	+ 0,39	+ 2,08	—
Ni^{++}	+ 0,14	+ 1,57	—
Hg^{++}	+ 1,18	+ 3,66	—

	1	2	3
Al^{+++}	— 1,03	— 1,14	(0,37)
Sc^{+++}	—	—	(1,56)
Y^{+++}	—	—	(2,41)
La^{+++}	+ 0,06	+ 2,13	(4,00)
In^{+++}	— 0,12	+ 1,59	(2,93)
Sm^{+++}	+ 3,10	—	—
Sn^{++++} [1]	— 0,2	+ 1,8	—
Th^{++++}	+ 0,42	+ 4,28	—

[1]) sehr unsicher wegen Hydrolyse.

	1	2	3
F^-	— 6,05	2,17	—
Cl^-	0	8,22	8,22
Br^-	+ 3,38	11,60	11,60
J^-	+ 9,31	17,53	17,53

	1	2
OH^-	— 3,80	4,42
ClO_4^-	+ 4,44	12,66
ClO_3^-	+ 3,94	12,16
BrO_3^-	+ 6,91	15,13
IO_3^-	+ 9,64	17,86
NO_3^-	+ 1,94	10,16
CHO_2^-	+ 0,94	9,16
$C_2H_3O_2^-$	+ 5,34	13,56
$C_3H_5O_2^-$	+ 9,83	18,05
SCN^-	+ 8,23	16,54
SO_4^{--}	— 1,54	13,36

Die mit den verschiedenen Refraktionsunterschieden berechneten Grenzwerte weichen im Gegensatz zu denen der Kationen beträchtlich voneinander ab, entsprechen nicht den durch Tabelle XIII festgelegten Unterschieden, und die oberen Grenzwerte sind alle kleiner, als die aus jenen sich ergebenden obigen Refraktionswerte. Durch Annahme einer Wasserdeformation ist diese Unstimmigkeit nicht zu beseitigen. Vielmehr beruht sie nach unserer Auffassung auf der Abweichung der Halogenionen vom Edelgasatombau, bedingt durch die lose gebundenen Valenzelektronen, die nicht in den engeren Atombau eintreten, und bildet sonach eine neue Stütze für diese Anschauung.

Für diese spricht auch noch folgende Feststellung. Bilden wir mit den oben mit Hilfe von Tabelle XIII bestimmten Refraktionswerten der Halogenionen die Verhältnisse R_0^-/R_0^e, so erhalten wir für:

	J^-/Xe	Br^-/Kr	Cl^-/Ar	F^-/Ne
$\frac{R_0^-}{R_0^e} =$	1,73	1,85	$1{,}98_5$	2,18

also abweichend von den entsprechenden Verhältnissen der Kationen (S. 548) ein starkes Anwachsen mit abnehmender Ordnungszahl.

Zieht man aber von der Refraktion der Halogenionen die Refraktion des Valenzelektrons ab, die sich aus deren Eigenfrequenzen ν_1 ergibt:

$$R_0^v = \frac{16{,}28}{\nu_1^2},$$

so erhält man die Null-Refraktionswerte der neutralen Halogenatome:

$$\begin{aligned} R_0^- - R_0^v &= 17{,}53 - 7{,}68 = 9{,}85 \text{ für } J, \\ &\quad 11{,}60 - 5{,}44 = 6{,}16 \text{ „ } Br, \\ &\quad 8{,}22 - 4{,}22 = 4{,}00 \text{ „ } Cl, \\ &\quad 2{,}17 - 2{,}04 = 0{,}13 \text{ „ } F, \end{aligned}$$

die alle kleiner sind, als die entsprechenden Werte für die Edelgasatome, was der um 1 geringeren Elektronenzahl entspricht. Bei J, Br, Cl betragen die Unterschiede nur einige Prozente.

Der viel größere Unterschied zwischen F und Ne läßt auf ein anderes Verhalten des Fluors schließen, vielleicht auf eine Wasserkontraktion, für die sich noch ein anderer Umstand anführen läßt (vgl. Abschn. 19).

Im übrigen sei hier noch auf die Ausführungen im Abschnitt 24 über die Cuthbertsonsche Regel verwiesen.

19. Die optische Refraktion der festen und gelösten Salze. Eigene Versuche über die optische Refraktion fester Salze haben wir nicht angestellt: für die Vergleichung der Refraktion fester und gelöster Salze sind wir daher bezüglich der ersteren auf Versuche anderer Beobachter angewiesen. Diese kranken zum großen Teil an dem Umstande, daß die Beobachter der Lichtbrechung es unterlassen haben, die Dichte ihres Materials zu bestimmen. Diese ist aber nach den bekannten Versuchen von Spring und von Kahlbaum keine eindeutige Funktion des Materials und seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch noch von Herstellung, Behandlung und Bearbeitung abhängig, wodurch zum Teil jedenfalls die beträchtlichen Unterschiede in den Angaben verschiedener Beobachter für die Dichten desselben Materials zu erklären sind.

Eine rühmliche Ausnahme von der erwähnten Unterlassung bilden die Bestimmungen von Spangenberg (35) an den Alkali-Halogensalzen, da er wenigstens für einen großen Teil die Dichtebestimmung am eigenen Material ausgeführt hat. Eine Vergleichung der von ihm erhaltenen Refraktionswerte mit den unsrigen an gelösten Salzen haben bereits Fajans und Joos (25), (S. 545 und Tabelle I) durchgeführt; auf die bemerkenswerten Ergebnisse dieser Vergleichung sei hier verwiesen.

Wir heben nur zwei davon hervor. Zunächst die schon oben (Abschn. 12) erwähnte Tatsache, daß in den weitaus meisten Fällen die Refraktion des festen Salzes kleiner ist, als die des gelösten. Bei Spangenberg sind die Fluoride von K, Rb, Cs die einzigen Ausnahmen und auch diese würden verschwinden, wenn wir dem F^- eine kleine Wasserkontraktion zuschrieben, worauf auch die Vergleichung der Atomrefraktion von F und Ne (siehe Abschn. 18) hindeutete.

An zweiter Stelle ist für uns von Bedeutung, daß die Dispersion der Salze beim Übergang aus dem gelösten in den festen Zustand weit stärker verkleinert wird, als die Refraktion, um 25 Proz. gegen etwa 1 Proz. bei den Bromiden und Jodiden. Das steht offenbar im Zusammenhang damit, daß der Anteil der Valenzelektronen an der Dispersion weit größer ist, als der an der Refraktion, 96—98 Proz. gegen 38—60 Proz. (nach Tabelle X, S. 543) bei den Halogensalzen, und läßt darauf schließen, daß das Valenzelektron in dem gegen das Ion stärkeren Felde der Molekel eine Verfestigung erfährt. Damit ist in bester Übereinstimmung, daß die Änderung der Refraktion der festen Molekel gegen das gelöste Ion umso größer ist, je schwächer das Valenzelektron mit dem Anion verbunden, je kleiner also seine Eigenfrequenz ist. Sie steigt bei den Halogensalzen, wie aus der Zusammenstellung von Fajans und Joos hervorgeht, regelmäßig von F^- zum J^- an.

Es sei hier ohne näheres Eingehen noch auf eine Vergleichung der elektrischen mit der optischen Refraktion fester Salze verwiesen, aus

der hervorgeht, daß die erstere im Mittel etwa das Doppelte der letzteren beträgt (Heydweiller (13)).

20. Einfluß ultraroter Eigenschwingungen auf die optische Nullrefraktion. Für die Beurteilung der Frage, ob und wie weit ultrarote Eigenschwingungen die oben (Abschn. 17) ermittelten Werte der Nullrefraktion beeinflussen, haben wir zurzeit leider sehr wenig Anhaltspunkte. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die aus den bekannten Untersuchungen von H. Rubens über die ultravioletten Eigenschwingungen fester Salze bekannten Werte einen für unsere Genauigkeit in Betracht kommenden Einfluß kaum haben dürften. Aber das Gebiet von ultraroten Eigenschwingungen höherer Frequenz ist noch so gut wie unbekannt. M. Born und W. Heisenberg (23) haben schnellere Eigenschwingungen für die Alkalihalogensalze theoretisch berechnet, die allenfalls von Einfluß sein könnten, aber noch des experimentellen Nachweises bedürfen; wir müssen diese Frage der Zukunft zur Beantwortung überlassen.

II. B. Die magneto-optische Drehung.

21. Neubestimmungen der magneto-optischen Drehung in Salzlösungen sind verhältnismäßig nur wenige ausgeführt worden (Betche (1), Heydweiller (11)). Die Genauigkeit der verfügbaren Mittel reichte leider nicht aus für die sehr wünschenswerte Untersuchung verdünnterer Lösungen (unter einfach normal). Es waren Vorbereitungen getroffen die Beobachtungen auf solche, sowie auf andere Lichtarten als Na-Licht, auszudehnen. Zur Ausführung kam es leider nicht mehr.

Um den folgenden Betrachtungen eine breitere Grundlage zu geben, wurden daher noch ältere Messungen von Jahn, Schönrock und Perkin herangezogen.

Leider lassen alle diese Versuche keinen sicheren Schluß über die Abhängigkeit der „molekularen“ Drehung von der Konzentration zu, die ähnlich, wie die der Refraktion wechselt, so daß eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung meist nicht möglich ist; es scheint, daß die Drehung, wie die der Refraktion im allgemeinen bei einer gewissen Konzentration ein Maximum erreicht und sowohl nach größeren, wie nach kleineren Konzentrationen abfällt. Die im folgenden benutzten Mittelwerte aus Beobachtungen an Konzentrationen meist zwischen etwa 1- und 4fach normalen Lösungen werden daher größer sein, als die für große Verdünnungen, worauf wir noch zurückkommen.

Ebensowenig ist es möglich, aus den vorliegenden Beobachtungen, die fast nur für die D-Linie ausgeführt sind, einen Schluß auf die Drehung für lange optische Wellen zu ziehen.

Vergleicht man die „äquivalente“ Drehung für mittlere Konzentrationen mit der Dispersion, so findet man einen weitgehenden Parallelismus. Beiden ist gemeinsam die geringe Abhängigkeit von der Konzentration und dem Kation und die starke Abhängigkeit vom Anion, die sich bei beiden in derselben Weise äußert, so daß die Anionen nach der Größe der Drehung geordnet dieselbe Reihenfolge ergeben, wie nach der Größe der Refraktion.

Dieser Parallelismus findet in der Theorie von Drude seinen Ausdruck, denn diese liefert für die molekulare Drehung den Ausdruck:

$$m_\omega = \frac{Ne}{M_0 \omega_0} \frac{e^2}{\mu^2} \frac{1}{2\pi \lambda^2 n_1} \left\{ \frac{p_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{p_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2} \right\} \tag{13}$$

unter Benutzung der Bezeichnungen auf S. 542 und weiter setzend

$M_0 = 18{,}02$ gleich dem Molekulargewicht des Wassers,

λ gleich der Wellenlänge der benutzten Lichtart (Na-Licht),

$n_1 = \sqrt{\frac{1 + 2m\,\mathrm{R_D}/1000}{1 - m\,\mathrm{R_D}/1000}}$ gleich dem Brechungsexponenten, den der gelöste Körper in Gasform in gleicher Konzentration wie in Lösung haben würde. (Hier genügen Näherungswerte, bei denen die Wasserkontraktion nicht in Betracht kommt.)

Unter Einführung der oben (S. 537 ff. und 542) angeführten Zahlenwerte und der Abkürzung

$$C_\omega = \frac{p_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{p_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2} \tag{14}$$

ergibt sich weiter

$$C_\omega = 1{,}842 \cdot 10^{-2} n_1 m_\omega . \tag{14a}$$

Die Vergleichung mit Gleichungen (7), (8) S. 542 macht den Parallelismus zwischen R_ν und m_ω deutlich und zugleich ersichtlich, daß man aus den Beobachtungen der magnetooptischen Drehung gleichfalls zu Werten für die Eigenfrequenzen der Elektronen gelangen kann.

Würden auch Bestimmungen der Rotationsdispersion vorliegen, so würden die Beziehungen (14) und (14a) für verschiedene Werte von ν ganz unabhängige Werte von ν_1 und ν_2 ergeben. Aber auch aus der allein vorliegenden D-Rotation lassen sich Werte von ν_1 gewinnen, die kaum von den Refraktionswerten beeinflußt sind, indem man den zweiten Summand von C_ω mit den aus der Refraktion entnommenen Werten

von ν_2 berechnet. Daß diese Werte die so aus (14) folgenden Werte wenig beeinflussen, folgt daraus, daß der zweite Summand in (14) (im Gegensatz zu dem in (8) S. 542) nur einen kleinen Bruchteil des Wertes von C_ω ausmacht (höchstens $^1/_5$; meist nur wenige Prozente). Aber diese Methode ist mit Sicherheit nur anwendbar bei Salzen, deren ultraviolette Dispersion bestimmt ist (Tabelle XV, Spalte 1). Man kann indessen auch, was im wesentlichen auf dasselbe hinausläuft, durch Kombination der Gleichungen (8) und (14) Gleichungen für ν_1^2 und ν_2^2 ableiten, die durch Einführung „äquivalenter" Refraktion und Drehung an Stelle der „molekularen" eine etwas einfachere Form annehmen. Wir setzen also:

$$C_\nu' = \frac{C_\nu}{p_1}; \qquad C_\omega' = \frac{C_\omega}{p_1}; \qquad p_2' = \frac{p_2}{p_1},$$

wonach man erhält:

$$\nu_1^2 = \nu^2 + \frac{p_2' + 1}{C_\nu'\left\{1 + \sqrt{p_2'(p_2'+1)\frac{C_\omega'}{C_\nu'^2} - 1}\right\}}, \tag{15}$$

$$\nu_2^2 = \nu^2 + \frac{p_2' + 1}{C_\nu'\left\{1 - \frac{1}{p_2'}\sqrt{p_2'(p_2'+1)\frac{C_\omega'}{C_\nu'^2} - 1}\right\}}. \tag{15a}$$

Mit diesen Gleichungen sind die Werte der Tabelle XV (Spalte 2) berechnet, die außer den aus der Drehung folgenden Werten von ν_1^2 in Spalte 3 und 4 auch die aus der ultravioletten und sichtbaren Dispersion abgeleiteten enthält.

Die noch zugezogenen Drehungsbestimmungen anderer Beobachter an Halogensalzen, Jahn (30), $HgCl_2$, Schönrock (34), Halogensäuren, Perkin (33), haben wir mit unseren Bestimmungen von C_ν kombiniert, das sich also nicht auf dieselben Lösungen wie C_ω bezieht.

Bei den Halogensäuren ist die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration geringer und regelmäßiger als bei den Salzen, so daß hier die Extrapolation auf kleinste Konzentration etwas sicherer ist; sie ergibt

für	HCl	HBr	HJ
$m_\omega^0 =$	4,83	8,6	18,5

Mit diesen Werten und den entsprechenden Refraktionswerten für $m = 0$ sind die Werte von ν_1^2 nach Gleichung (15) berechnet, die geklammert in Spalte 1 der Tabelle XV stehen.

Die Unterschiede zwischen den aus der Drehung einerseits, aus der Dispersion andererseits abgeleiteten Werten sind ja zum Teil nicht gering und sind wohl auf folgende Umstände zurückzuführen.

Tabelle XV.

ν_1^2-Quadrate der Eigenschwingungszahlen der Valenzelektronen in 10^{-30} sec^2.

1. aus magnetooptischer Drehung ν_2^2 aus u.-v. Dispersion.
2. „ „ „ nach Gleichung (15),
3. „ ultravioletter Dispersion,
4. „ sichtbarer „ .

	1	2	3	4
HCl [3]	(3,67) [4]	3,74		
$LiCl$ [1]	3,72	3,72	3,85	
$NaCl$ [1]	3,45	3,44	3,86	
KCl [1]		3,42		
$CaCl_2$ [1]		3,67		
$MnCl_2$	3,88	3,86	3,85	
$HgCl_2$ [2]		3,10		
HBr [3]	(2,80) [4]	2,76		
$LiBr$	2,77	2,76	2,99	
$NaBr$		2,66		
KBr		2,65	2,92 [6]	
$CsBr$		2,54		
$CaBr_2$		2,72		
$MnBr_2$		2,82		
$JnBr$		2,66		
HJ [3]	(1,99) [4]	1,95		
LiJ		1,97		
NaJ	1,95	1,95	2,12	
KJ [1]		1,94		
$HClO_3$		5,21		
$LiClO_3$	4,78	4,80	4,51	
$Zn(BrO_3)_2$		3,26		3,27 [7]
$Mn(BrO_3)_2$		3,32		
HJO_3		2,67		2,69 [7]
$LiJO_3$		2,62		
$LiC_2H_3O_2$	4,79	4,90	3,79	
$LiSO_4$	6,84	6,91	6,15	
$LiSCN$	3,15	3,19	2,55	
$NaSCN$		2,67		
$H+ - OH-$.	5,28 [5]			

1) Jahn. 2) Schönrock. 3) Perkin.
4) Auf Konzentration 0 extrapoliert.
5) Vgl. Heydweiller (13). 6) $RbBr$.
7) Mittelwerte für das Anion.

1. Die ersteren beziehen sich nicht wie die letzteren auf große Verdünnung.

2. Die Voraussetzung eines gemeinsamen Mittelwertes für die Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen ist sicher nicht richtig, am wenigsten bei den zusammengesetzten Ionen. Dieser Umstand wird bei den Dispersionswerten bedeutend stärker wirken als bei den Drehungswerten, wegen des viel größeren Anteils der gebundenen Elektronen an der Refraktion als an der Drehung.

3. Bei geringer Drehung und Dispersion sind die Unsicherheiten der Bestimmung von ν_1^2 sehr beträchtlich, besonders bei den Drehungswerten.

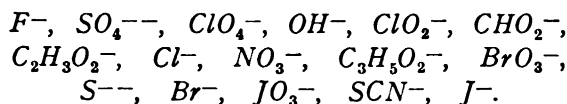
Die Abweichungen zwischen den beiden Gruppen zeigen auch einen Gang; bei geringer Dispersion und Drehung (großen ν_1) liefert die letztere, bei starker (kleinen ν_1) die erstere die größeren ν_1-Werte.

Andererseits zeigen die beiden Reihen denselben Gang sowohl bezüglich der kleinen Abhängigkeit vom Kation, wie der viel bedeutenderen vom Anion, für die beide dieselbe Reihenfolge ergeben. Daß die erstere bei den Drehungswerten stärker hervortritt, ist darauf zurückzuführen, daß die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration mit steigender Ordnungszahl des Kations zunimmt; sie würde sich wohl bei Zurückführung auf kleine Konzentrationen verringern.

In Berücksichtigung dieser Umstände kann man wohl die in der Tabelle XV enthaltene Bestätigung der Drudeschen Theorie als befriedigend ansehen.

Wegen des geringeren Einflusses des unter 2 erwähnten Umstandes sollte man den Drehungswerten den Vorzug geben, wenn sie nicht größeren Bestimmungsfehlern unterlägen.

Ordnen wir nun die sämtlichen in Tabellen XV, X (S. 543) und XI (S. 544) enthaltenen Anionen nach abnehmenden Werten der ν_1^2, also zunehmender Dispersion, so ergibt sich folgende Reihe für 16 Anionen:


F^-, SO_4^{--}, ClO_4^-, OH^-, ClO_2^-, CHO_2^-, $C_2H_3O_2^-$, Cl^-, NO_3^-, $C_3H_5O_2^-$, BrO_3^-, S^{--}, Br^-, JO_3^-, SCN^-, J^-.

Hierin ist nur die Stellung des $C_2H_3O_2^-$ gegen Cl^- zweifelhaft wegen der bei ersterem besonders starken Verschiedenheit der aus der Drehung und aus der Dispersion folgenden Werte von ν_1^2.

II. C. Chemisch-optische Beziehungen.

22. **Die Hofmeistersche Reihe.** Nichts bekundet wohl besser die Bedeutung der Valenzelektronen und ihrer Eigenfrequenzen für die Chemie, als die Vergleichung der am Schluß des vorigen Abschnitts mitgeteilten Reihe mit der bekannten Reihe von Hofmeister, welche die Anionen nach zunehmendem Fällungsvermögen für stabile Kolloide anordnet. Sie stimmt fast vollständig mit unserer Reihe überein, so daß der schwächeren Bindung der Valenzelektronen das größere Fällungsvermögen entspricht. Nur SCN^- macht gegen J^- eine Ausnahme, da es größeres Fällungsvermögen, aber stärkere Valenzbindung als dieses aufweist. Der Grund ist leicht zu erkennen; denn SCN^- weist einen abnorm niedrigen Wert für die Eigenfrequenz der gebundenen Elektronen auf (vgl. Tab. X, S. 543), und daraus folgt, daß unter diesen erheblich loser gebundene sich befinden, die die einzelnen Atome verbinden und das Fällungsvermögen vermehren.

23. **Zusammensetzung der Anionen und Bindung des Valenzelektrons.** Schon aus unseren beschränkten Versuchsergebnissen lassen sich einige Schlüsse ziehen bezüglich der Änderung der Valenzelektronenbindung durch Zutritt von Atomen oder Atomgruppen zum Anion.

Als Maß für die Bindung nehmen wir hier die Schwingungszahl der Eigenschwingung des Valenzelektrons ν_1, da deren Änderung ein Maß für die entsprechende Energieänderung abgibt, und stellen folgendes fest (vgl. Tab. X und XI, S. 543 und 544).

Der Eintritt von Sauerstoffatomen in das Anion bewirkt eine Verfestigung des Valenzelektrons (Vergrößerung von ν_1); wir haben

für Cl^- ClO_3^- ClO_4^-; Br^- BrO_3^-;
$\nu_1 =$ 1,96 2,11 2,43; 1,72 1,81;
für J^- JO_3^-; S^{--} SO_4^{--}.
$\nu_1 =$ 1,46 1,64; 1,73 2,48.

Auflockernd dagegen wirken die Anlagerung von CN an S und von CH_2 in der Fettsäurereihe, denn es ist

für S^{--} SCN^-; CHO_2^- $C_2H_3O_2^-$ $C_3H_5O_2^-$.
$\nu_1 =$ 1,73 1,60; 2,00 1,95 1,81.

Es ist hervorzuheben, daß die Verfestigung des Valenzelektrons durch das vierte Sauerstoffatom des Perchlorations mehr als doppelt so groß als durch die drei ersten ist, was auf eine Änderung in der Anlagerung schließen läßt.

24. **Die Cuthbertsonsche Regel.** C. und M. Cuthbertson (24) haben die Refraktion und sichtbare Dispersion der fünf Edelgase bestimmt und nachgewiesen, daß jene nahezu in einfachen ganzen Zahlenverhältnissen stehen.

Auf $R^0_{Xe} = 10$ bezogen sind die Verhältnisse der Nullrefraktionen (S. 547)

$$\text{(I)} \qquad R^0_{He} : R^0_{Ne} : R^0_{A} : R^0_{Kr} : R^0_{Xe} = \\ = 0{,}51 : 0{,}98 : 4{,}07 : 6{,}15 : 10.$$

Man hat geglaubt, diese Regel auch auf die Ionen von Edelgasbau, insbesondere die Alkalikationen und die Halogensäuren ausdehnen zu können. Daß das nicht mit aller Genauigkeit der Fall sein kann, haben Fajans und Joos auf

Grund ihrer Ungleichheitsbedingungen (S. 547) betont. Indessen geht aus unseren Erörterungen in Abschnitt 18 hervor, daß die hierdurch bedingten Abweichungen für die Alkalikationen nicht wesentlich größer sind, als die in den Beobachtungen der Cuthbertsons, wo sie auch bis zu mehr als ± 2 Proz. gehen (S. 547). Beschränken wir uns hier auf diejenigen Ionen, für die wir die wahre Nullrefraktion gleich der scheinbaren setzen dürfen, so erhalten wir für die Alkaliionen die Nullrefraktionsverhältnisse nach Tabelle XIV (S. 549) bezogen auf $R^0_{Cs} = 10$

(II) $R^0_{Na^+} : R^0_{K^+} : R^0_{Rb^+} : R^0_{Cs^+} =$

$= 0{,}97 : 4{,}04 : 6{,}11 : 10.$

Dabei ist zu beachten, daß diese Refraktionswerte ihrer Herleitung nach von den Cuthbertsonschen Werten für die Edelgase abhängen, so daß Fehler in den letzteren in die ersteren eingehen, die denn auch denselben Gang der Abweichungen zeigen.

Anders verhält es sich mit der Nullrefraktion der Halogenanionen (Tabelle XIV, S. 549). Hier erhält man die Verhältnisse, bezogen auf $R^0_{J^-} = 10$:

$$R^0_{F^-} : R^0_{Cl^-} : R^0_{Br^-} : R^0_{J^-} = 1{,}24 : 4{,}69 : 6.62 : 10,$$

also weit bedeutendere Abweichungen von der Ganzzahligkeit, als in den vorstehenden Reihen.

Wenn wir wieder von $R^0_{F^-}$ absehen, bei dem die Gleichheit von scheinbarer und wahrer Refraktion zum mindesten zweifelhaft ist, so liegt die Sache anders für die durch Subtraktion der Valenzelektronen-Refraktion von der Anionenrefraktion erhaltene Atomrefraktion der Halogene (S. 550). Für diese werden die Refraktionsverhältnisse bezogen auf $R^0_J = 10$:

(III) $R^0_{Cl} : R^0_{Br} : R^0_J := 4{,}06 : 6{,}25 : 10,$

schließen sich also den Verhältnisreihen (I) und (II) befriedigend an.

Da es sich bei diesen Refraktionsverhältnissen um die Verhältnisse kleiner Zahlen handelt, so liegt eine Vergleichung mit den harmonischen Tonintervallen nahe. In der Tat kann man diese fast alle in den Refraktionsverhältnissen der Tabelle XIV unter Zuziehung der Edelgasrefraktionsverhältnisse finden.

Wir haben angenähert die

Doppeloktave	1 : 4	in dem Verhältnis	$Ne : A$; $Na^+ : K^+$;
Oktave	1 : 2	„ „ „	$He : Ne$; $Ba^{++} : Xe$;
große Sext	3 : 5	„ „ „	$Kr : Xe$; $Rb^+ : Cs^+$; $Br : J$;
Quint	2 : 3	„ „ „	$Cs^+ : Xe$; $Rb^+ : Kr$ usw.: $A : Kr$; $K^+ : Rb^+$; $Cl : Br$;
Quart	3 : 4	„ „ „	$Ba^{++} : Cs^+$;
große Terz	4 : 5	„ „ „	$Ag^+ : Kr$;
kleine Terz	5 : 6	„ „ „	$Rb^+ : Ag^+$.

Man könnte, wenn man will, in diesen Zahlen eine Harmonie des Mikrokosmos sehen; wenn man freilich die beobachteten Zahlen in Töne umsetzt, so entsteht keine Harmonie, sondern eine Katzenmusik, denn die Abweichungen von den reinen Tonintervallen betragen bis zu einem Drittel eines ganzen Tonintervalls.

Ob hier Beobachtungsfehler liegen, muß die Zukunft lehren.

25. Elektroneneigenschwingungen und Umsetzungsenergie. Es sei hier noch kurz auf die Bedeutung verwiesen, welche den Bestimmungen der Elektronenschwingungen nach der Quantentheorie für die Messung von Umsetzungswärmen zukommt, auf diesbezügliche Ansätze von Herrn Haber (28) und einen Versuch, die Ionisationswärme des Wassers (Neutralisationswärme) auf diesem Wege zu ermitteln (Heydweiller (13)).

26. Bestimmung der Eigenschwingungen und Konzentration von Komplexionen. Ebenso genüge hier ein kurzer Hinweis auf die Möglichkeit, aus Dispersionsmessungen die Eigenschwingungen der Valenzelektronen von Komplexionen zu bestimmen, welche in geringer, chemisch kaum nachweisbarer Menge gebildet, schmale Absorptionsgebiete im Sichtbaren oder Ultravioletten hervorrufen, und deren Konzentration sich ebenfalls aus den optischen Bestimmungen ergibt, wie oben (Abschnitt 15, S. 544) an dem Beispiel des Nickelchlorids gezeigt wurde.

27. Zusammenfassung. Auf Grund eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials wurde für 132 Elektrolyte (mit 31 Kationen und 21 Anionen) die scheinbare Molrefraktion für *Na*-Licht im Wasser (berechnet unter der Annahme der Unveränderlichkeit des letzteren) für verschiedene Konzentrationen ermittelt und auf große Verdünnung extrapoliert.

Beobachtungen der Dispersion für den größeren Teil im Sichtbaren und für eine kleine Auswahl von 17 Salzen im Ultravioletten ermöglichten auch mit ziemlicher Sicherheit die Extrapolation anf lange optische Wellen für diejenigen Elektrolyte, die keine Absorption im Sichtbaren (Farbe) aufweisen.

Auf diese „Nullrefraktion" für große Verdünnung und lange optische Wellen wurde eine von Fajans und Joos angegebene Methode mit leichter Abänderung angewendet, um durch Vergleichung mit der Atomrefraktion der Edelgase obere und untere Grenzwerte für die Ionenrefraktion der Alkalimetalle abzuleiten, die so nahe zusammenliegen, daß die Mittel aus ihnen nur eine ganz geringe Unsicherheit haben, und ihre Genauigkeit im übrigen nur von der Genauigkeit der Refraktionsbestimmung der Edelgase abhängen. Die erhaltenen Werte machen es sehr wahrscheinlich, daß nur beim Li^+ eine Wasserkontraktion eintritt, sie beim Na^+, K^+, Rb^+, Cr^+ dagegen die wahre Ionenrefraktion darstellen.

Von diesen Werten ausgehend, konnte die scheinbare Ionen-Nullrefraktion im Wasser noch für weitere 21 Kationen und 15 Anionen abgeleitet werden, die für Ag^+, NH^+, Ba^{++} und vielleicht Tl^+, sowie Cl^-, Br^-, J^- wohl auch mit der wahren Refraktion übereinstimmen, während diese für Li^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, La^{+++}, Jn^{+++} sich wenigstens schätzen läßt auf Grund der von Fajans und Joos angegebenen Richtlinien.

Es zeigt sich nämlich, daß die einwertigen Kationen der ersten Gruppe der Cuthbertsonschen Regel mit geringer Abweichung folgen, und man darf daher dasselbe wohl auch für die zwei- und dreiwertigen der zweiten und dritten Gruppe annehmen, denen man, wie jenen, Edelgasbau zuschreibt.

Die Halogenanionen zeigen im Gegensatz dazu starke Abweichungen von jener Regel.

Aus den Dispersionsmessungen im Ultravioletten ergibt sich, daß die Dispersion der Elektrolyte überwiegend durch das Anion bestimmt wird, und zum größten Teil von einem Elektron für jedes Äquivalent herrührt, das als das Valenzelektron anzusprechen ist. Diesem ist eine wesentlich losere Bindung zuzuschreiben, als den übrigen Elektronen, wie schon aus der im Vergleich mit den Edelgasen bedeutend größeren Dispersionen der Elektrolyte folgt. Von den Kationen haben nur die von hoher Ordnungszahl einen beträchtlicheren Einfluß auf die Dispersion.

Die Beobachtungen stimmen unter gewissen Annahmen vortrefflich mit der Theorie von Drude überein, die die Kenntnis der Eigenfrequenzen der Valenzelektronen vermittelt (auch die sichtbare Dispersion liefert Näherungswerte) und weiter über den Zusammenhang der Dispersion und der magneto-optischen Drehung Rechenschaft gibt.

Aus Beobachtungen der letzteren an 19 Elektrolyten ließen sich ebenfalls nach der genannten Theorie für 10 Anionen Werte der Eigenfrequenzen der Valenzelektronen ableiten, die in Anbetracht mancher Schwierigkeiten und Unsicherheiten mit den aus der Dispersion gewonnenen befriedigend übereinstimmen.

Einen weiteren Beleg für die Ausnahmestellung der Valenzelektronen liefert die oben erwähnte starke Abweichung der Halogenanionen von der Cuthbertsonschen Regel, verbunden mit der Tatsache, daß diese Ausnahme zur Übereinstimmung wird, wenn man von der Ionenrefraktion die Refraktion des betr. Valenzelektrons in Abzug bringt, also für die Atomrefraktion, wenigstens für Cl, Br, J, die der entsprechenden Edelgas-Atomrefraktion fast gleich wird.

Die „klassische" Theorie von Drude erweist sich also immer noch als wertvoller und nicht entbehrlicher — weil nicht ersetzter — Führer auf diesen Gebieten.

Zum Schluß folgen noch Hinweise auf die Bedeutung der Valenzelektronen und ihre Frequenzen für die chemisehe Wirksamkeit der Anionen.

Herrn Professor K. Fajans schulde ich großen Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an unseren Untersuchungen, ohne die ich mich kaum entschlossen hätte, die Arbeit noch einmal aufzunehmen.

Literatur.

a) Rostocker Arbeiten.

1) K. F. Betche, Inaug.-Diss. Rostock 1919.
2) J. Bieker, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **5**, 1914.
3) H. Clausen, Inaug.-Diss. Rostock 1910; Ann. d. Phys. (4) **37**, 51, 1912.
4) —, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1067, 1914.
5) O. Gropp, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **6**, 1915.
6) K. Grufki, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **5**, 1914.
7) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. (4), **30**, 873, 1909.
8) —, Ann. d. Phys. (4) **37**, 739, 1912.
9) —, Ann. d. Phys. (4) **41**, 499, 1913.
10) —, Ann. d. Phys. (4) **48**, 681, 1915.
11) —, Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 103, 1914.
12) —, Zeitschr. f. anorg. Chem. **116**, 42, 1921.
13) —, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 722, 1914.
14) —, Zeitschr. f. Phys. **3**, 308, 1920.
15) — u. Otto Grube, Ann. d. Phys. (4) **49**, 653, 1916.
16) J. Howitz, Inaug.-Diss. Rostock 1914.
17) A. Kümmel, Inaug.-Diss. Rostock 1914.
18) G. Limann, Zeitschr. f. Phys. **8**, 13, 1921.
19) K. Lübben, Inaug.-Diss. Rostock 1913; Verh. d. D. phys. Ges. **16**. 180, 1914.
20) —, Ann. d. Phys. (4) **44**, 977, 1914.
21) E. Rubien, Inaug.-Diss. Rostock 1911; Ber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock **3**, 1911.
22) J. Wigger, Inaug.-Diss. Rostock 1909.

b) Andere Arbeiten.

23) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388, 1924.
24) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A), **84**, 13, 1911.

25) K. Fajans u. G. Joos, Zeitschr. f. Phys. **23**, 1, 1924.
26) P. Drude, Ann. d. Phys. (4) **14**, 677, 936, 1904.
27) D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichts. Leipzig 1913.
28) F. Haber, Verh. d. D. phys. Ges. **24**, 1120, 1911.
29) W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 1, 1899.
30) H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 292, 1891.
31) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. **50**, 118, 1893.
32) W. F. Magie, Phys. Rev. **25**, 71, 1907.
33) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 703, 1889.
34) O. Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 772, 1893.
35) K. Spangenberg, Zeitschr. f. Kristallogr. **57**, 494, 1923.
36) P. Steiner, Inaug.-Diss. Straßburg 1894; Wied. Ann. **52**, 274, 1894.

Gauting b. München, Juli 1925.

(Eingegangen 22. Juli 1925.)

BESPRECHUNGEN.

E. Kalkschmidt, Oskar v. Miller, ein Führer der Deutschen Technik. 85 S. m. 63 Abbildungen. Stuttgart, Franckhs Technischer Verlag Dieck & Co. 1925. M. 1.60, geb. M. 2.50.

Eine kurze, sehr anregend geschriebene Biographie dieses bedeutenden Ingenieurs und Organisators, dessen Aufstieg eng verknüpft ist mit dem der deutschen Elektrotechnik. Sein Weg führt von der internationalen Elektrizitätsausstellung in München 1882, die der damals 27 jährige organisierte (auf der Deprez 1,1 KW auf 57 km übertrug!) über die Gründung der A.E.G., den Bau von Elektrizitätswerken in Berlin (1889), Frankfurt, München (1894) und anderen Städten, der berühmt gewordenen Kraftübertragung von Lauffen nach Frankfurt (1891; 180 km, 200 KW, 25 KV) bis zum Ausbau des Walchenseewerkes. — Es sei gestattet, eine hübsche Anekdote herauszugreifen: 1889 führt Miller in Berlin Edison einen 1000 PS-Generator vor. E. fragt: Wieviel Geld bringt so eine Maschine pro Umdrehung? M.: 10 Pfennige. E. nach einigem Besinnen: Eine sehr gute Maschine! — 1903 gründete v. Miller das „Deutsche Museum für Meisterwerke der Naturwissenschaft und Technik", dem er seither einen großen Teil seiner gewaltigen Arbeitskraft gewidmet hat.

Das Buch ist mit 63 ganzseitigen Abbildungen geschmückt, die zum großen Teil Aufstellungen im Deutschen Museum zeigen. v. Angerer.

K. Kähler, Die Elektrizität der Gewitter. (Sammlung Borntraeger Bd. 31.) 148 S. mit 9 Fig. Gebr. Borntraeger. 1924. Geb. M. 3,50.

Der Verfasser gibt eine zusammenfassende Darstellung der heutigen Kenntnis der Gewitterelektrizität im weitesten Sinn, d. h. mit Einschluß der meteorologischen Begleitumstände, der Gewitterstatistik, der zum Verständnis der Gewittererscheinungen notwendigen Grundtatsachen der luftelektrischen Forschung der Mechanik der Böen u. dgl. Im ersten Teil des Buches wird das Beobachtungsmaterial eingehend besprochen, im zweiten Teil werden dann die Theorien der Entstehung der Gewitterelektrizität kritisch behandelt. Die Literatur ist recht vollständig, und bis in die neueste Zeit berücksichtigt. (Leider fehlt ein ausführliches Sachverzeichnis, das bei der Fülle des Stoffes und der Einzeldaten auch dem Fachmann es erleichtern würde, die jeweils interessierenden Nachweise aufzufinden.) Die Darstellung ist flüssig, anregend und klar, an manchen Stellen aber vielleicht ein wenig zu knapp gehalten. Sachlich kann man dem Verfasser fast stets, auch dort, wo der Natur des Themas entsprechend Hypothesenbildung und persönliche Meinung noch eine große Rolle spielen müssen, zustimmen; an einzelnen Stellen (z. B. Auswahl der Namen in der Einleitung, Fehlen einer Karte der Gewitterhäufigkeit, Diskussion der interessanten und wichtigen Arbeiten von Norinder) werden sich in der nächsten Auflage leicht Verbesserungen anbringen lassen; jedenfalls ist es eine dankenswerte und nützliche Arbeit, die der Verfasser mit der Sammlung der umfangreichen und zerstreuten Literatur geleistet hat. R. Seeliger.

M. Vincent, La concentration en ions hydrogènes et sa mesure par la méthode électrométrique. Gr. 8°. 103 S. m. 2 Abb. Paris, Librairie scientifique J. Hermann. 1924. Fr. 8.—.

Die Monographie behandelt vieles für den Physiologen Wissenswerte über die elektrometrische H-Ionenbestimmung. Für den Physiker enthält sie nichts Neues. Allerdings finden sich bedauerliche Fehler in der historischen Einleitung. So werden Guldberg und Waage als Dänen ausgegeben, und S. 8 steht der Satz: Nach den Untersuchungen von Daniell und Hittorf erhielt diese Erscheinung (d. h. die Elektrolyse) eine erste Erklärung durch Grotthus usw., wo doch die Reihenfolge der damit angezogenen grundlegenden Arbeiten ist: 1836, 1853, 1805 6. — Der sachliche Inhalt des Hauptteils bezieht sich auf die Azidität des Blutes und ist von einem Literaturverzeichnis begleitet, aus dessen Umfang die große aktuelle Bedeutung der elektrometrischen Methoden für biochemische Fragen deutlich werden kann. L. Ebert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. H. Kraut für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Gießen Dr. Felix Jentzsch in gleicher Eigenschaft an der Universität Berlin.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geheimer Rat Dr. Hans Bunte, der a. o. Professor für allgemeine und anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Max Ernst Lambert, der frühere ord. Honorarprofessor für angewandte Chemie an des Universität Halle Dr. Ernst Erdmann.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 16. | 15. August 1925. Redaktionsschluß für No. 18 am 5. September 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das Turbulenzproblem für das gerade Kreisrohr.

Von H. Lorenz.

1. Erfahrungsgrundlagen.

Bewegt sich eine tropfbare Flüssigkeit gleichförmig durch ein wagerechtes Rohr, so zeigen zwei in der Achsenrichtung um z_0 voneinander entfernte Manometer einen Druckunterschied, der mit diesem Abstand selbst wächst und, da keine Hubarbeit geleistet oder verzehrt wird, nur von den Bewegungswiderständen herrühren kann. Bei langsamer Strömung ist dies sogenannte Druckgefälle der mittleren, aus der Druckflußmenge hergeleiteten Stromgeschwindigkeit w und dem Kehrwert des Rohrquerschnittes πr_0^2 verhältnisgleich, so zwar, daß der Ausdruck

$$\frac{r_0^2}{w}\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{r_0^2}{w}\frac{p_1 - p_2}{z_0} = C \qquad (1)$$

für jede Flüssigkeit einen nur mit der Temperatur veränderlichen Wert besitzt. Verwendet man nach dem Vorgang von O. Reynolds ein durchsichtiges Rohr und fügt in diesem einen gefärbten Flüssigkeitsfaden vom gleichen Raumgewicht der andern Flüssigkeit bei, so zieht sich derselbe ohne Vermischung durch das ganze Rohr hindurch, woraus man auf eine Parallelströmung aller Stromfäden schließen darf. Stört man diese Bewegung etwa durch Einführung eines unregelmäßig gestalteten Körpers in das Rohr, so stellt sich doch in einiger Entfernung hinter dem Körper die Parallelströmung von selbst wieder her und darf mithin als eine stabile Bewegungsform angesprochen werden.

Überschreitet man aber unter stetiger Zunahme des Druckgefälles eine für jede Flüssigkeit und jeden Rohrhalbmesser bestimmte mittlere Stromgeschwindigkeit, so erleiden die gefärbten Flüssigkeitsfäden erst seitliche Schwankungen und vermischen sich schließlich mit dem Gesamtstrom. Bei dieser turbulenten Strömung nähert sich mit wachsender Geschwindigkeit das mit einem Beiwert behaftete Druckgefälle dem Verhältnis des Stromgeschwindigkeitsquadrates zum Halbmesser, so daß also mit dem Raumgewicht γ und der Erdbeschleunigung g

$$\frac{2 g r_0}{\gamma w^2}\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{2 g r_0}{\gamma w^2}\frac{p_1 - p_2}{z_0} = \lambda \qquad (2)$$

ist, das im Grenzfalle $w = \infty$ für jede Flüssigkeit und jede Beschaffenheit der Rohrwand (Rauheit) einen auch von der Temperatur unabhängigen Festwert annimmt. In beiden Bewegungszuständen haftet die Flüssigkeit an der Rohrwand, besitzt also unmittelbar an derselben keine Geschwindigkeit, die vielmehr bei der Parallelströmung nach der Mitte hin stetig zunimmt, während sich diese Zunahme bei der Turbulenz in der Hauptsache auf eine dünne Randschicht bei fast gleichförmiger Geschwindigkeitsverteilung im Kernquerschnitt innerhalb derselben beschränkt.

Den unstetigen Übergang der beiden Bewegungszustände erkennt man deutlich in Schaubildern, in denen wie bei Saph-Schoder und Biel[1]) entweder der Bruch $\frac{\partial p}{\partial z} : w$ in Abhängigkeit von w oder aber nach dem Vorgange von Blasius[2]) $\lg \lambda$ als Funktion von $\lg w$ mit starker Verzerrung aufgetragen ist.

1) Biel, Über den Druckverlust bei der Fortleitung tropfbarer und gasförmiger Flüssigkeiten. Mitteil. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 44. Ver. d. Ing. Berlin 1907; A. Tichelmann, Die Bewegungswiderstände des Wassers in Rohrleitungen. Gesundheitsingenieur 1910, Nr. 20.

2) Blasius, Das Ähnlichkeitsgesetz bei Reibungsvorgängen. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1912, S. 636.

2. Das Druckgefälle und die Schubspannung in der Flüssigkeit.

Bewegt sich eine Flüssigkeit gleichförmig in der Richtung z mit einer senkrecht hierzu veränderlichen Geschwindigkeit v, so herrscht zwischen zwei Schichten infolge der Bewegungswiderstände eine Schubspannung τ. Im zylindrischen Rohr sind diese Schichten ringförmig, so zwar, daß vom Innenradius r bis zum Außenradius $r + dr$ die Schubspannung auf $\tau + \frac{\partial \tau}{\partial r} dr$ zunimmt. Auf der Länge dz erhalten wir daher einen Widerstand

$$2\pi \frac{\partial (\tau r)}{\partial r} dr dz,$$

der vom Druckunterschied $-\frac{\partial p}{\partial z} dz$ in der Ringfläche $2 r \pi dr$ derart überwunden wird, daß

$$-r \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial (\tau r)}{\partial r} \tag{3}$$

gilt. Da nun in allen Querschnitten des Rohres in hinreichendem Abstande von den Rohrenden derselbe mittlere Bewegungszustand herrscht, und außerdem wegen der stetigen Rohrfüllung keine Radialströmungen auftreten, so ist das Druckgefälle $\frac{\partial p}{\partial z}$ unabhängig von r, die rechte Seite von (3) unabhängig von z und wir erhalten aus (3) durch Integration zwischen r und der Rohrmitte $r = 0$, wo aus Symmetriegründen $\tau = 0$ sein muß:

$$-r^2 \frac{\partial p}{\partial z} = 2 \tau r$$

$$-\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{2\tau}{r}, \tag{3a}$$

also ganz allgemein eine mit dem Radius von der spannungsfreien Rohrmitte linear wachsende Schubspannung, wie bei der Verdrehung eines elastischen Kreiszylinders. Insbesondere ergibt sich für die Rohrwand mit $r = r_0$

$$-\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{2\tau_0}{r_0}, \tag{3b}$$

so daß also das Druckgefälle in einem Rohr nur von der zwischen der Wand und der strömenden Flüssigkeit herrschenden Schubspannung bedingt ist. Ausdrücklich sei noch bemerkt, daß die vorstehenden Beziehungen (3), (3a) und (3b) für jede gleichförmige Strömung im Rohr unabhängig von der Geschwindigkeitsverteilung im Querschnitt gelten.

3. Die reine Parallelströmung.

Bewegen sich alle Flüssigkeitsteilchen parallel der Rohrachse, so stimmt die Stromgeschwindigkeit an jeder Stelle mit der wirklichen Geschwindigkeit v der einzelnen Flüssigkeitselemente überein, welche somit parallel zueinander bleibende Stromfäden bilden, die sich gegenseitig trotz radial verschiedener Geschwindigkeit nicht stören. In diesem Falle gilt der Newtonsche Ansatz für die Schubspannung

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial r}, \tag{4}$$

worin μ den durch die innere Flüssigkeitsreibung bedingten Zähigkeitsbeiwert bedeutet. Mit (4) geht aber (3a) über in

$$-\frac{\partial p}{\partial z} \cdot r = 2\mu \frac{\partial v}{\partial r} \tag{4a}$$

und liefert mit der Haftung der Flüssigkeit am Rande, d. h. mit $v = 0$ für $r = r_0$ durch Integration

$$\frac{\partial p}{\partial z} (r_0^2 - r^2) = 4 \mu v \tag{5}$$

d. h. eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt (Fig. 1),

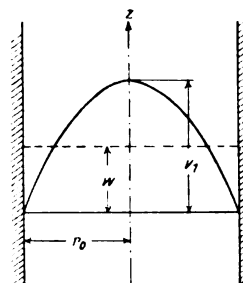


Fig. 1.

für die wir auch mit dem Scheitelwert in der Rohrachse

$$\frac{\partial p}{\partial z} r_0^2 = 4 \mu v_1 \tag{5a}$$

schreiben dürfen:

$$v = v_1 \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right). \tag{5b}$$

Daraus folgt die mittlere Stromgeschwindigkeit

$$w = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} v r dr = \frac{v_1}{2} = \frac{r_0^2}{8\mu} \frac{\partial p}{\partial z}. \tag{6}$$

Zu demselben Ergebnis gelangen wir auch durch Einsetzen des aus (5b) folgenden Geschwindigkeitsgefälles am Rande

$$\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_0 = \left(\frac{dv}{dr}\right)_0 = -\frac{2 v_1}{r_0} \tag{5c}$$

in die Gl. (4a). Gl. (6) steht übrigens im Einklang mit der Erfahrungsformel (1), bestimmt deren Festwert $C = 8\mu$ durch die Zähigkeit und gestattet die Ermittlung derselben durch einfache Rohrversuche.

4. Die turbulente Strömung.

Neben der eben besprochenen Parallelströmung ist aber in einem praktisch unendlich langen Rohr eine weitere Bewegungsform kinematisch möglich, nämlich eine sehr starke Zunahme der Geschwindigkeit in einer wirbelnden Prandtlschen Grenzschicht bis zu einem Betrage v_0. Wir erhalten hierbei im Längsschnitt des Rohres eine nahezu trapezförmige Geschwindigkeitsverteilung (Fig. 2), die in der

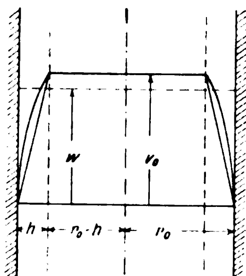


Fig. 2.

Grenzschicht von der Dicke h bei linearem Anstieg nach der Formel

$$v = v_0 \frac{r_0 - r}{h}; \quad \frac{dv}{dr} = -\frac{v_0}{h} \tag{7}$$

verläuft und bei reiner Trapezform mit

$$w_0 r_0^2 = v_0 (r_0 - h)^2 + 2\int_{r_0 - h}^{r_0} v r\, dr$$

die mittlere Stromgeschwindigkeit

$$w = v_0 \left(1 - \frac{h}{r_0} + \frac{1}{3}\frac{h^2}{r_0^2}\right) \tag{7a}$$

ergeben würde. Mit Rücksicht auf das in Wirklichkeit nicht lineare Ansteigen der Geschwindigkeit in der Grenzschicht wollen wir hierfür mit zwei neuen Beiwerten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ schreiben

$$w = v_0 \left(1 - \varkappa_1 \frac{h}{r_0} + \varkappa_2^2 \frac{h^2}{r_0^2}\right). \tag{7b}$$

Da nun in diesem Falle nach den Beobachtungen von Reynolds die Strömung von Querbewegungen einzelner Flüssigkeitsteilchen durchsetzt ist, die von der Randschicht ausgehen und in ihr wieder enden, so wollen wir diesem Umstande, der wohl auch die Abweichungen von (7) bedingt, durch eine andere Reibungsziffer $\mu_0 > \mu$ in der Formel (4) für die Randspannung Rechnung tragen und erhalten mit

$$\tau_0 = -\mu_0 \frac{v_0}{h} \tag{8}$$

für das Druckgefälle (3b)

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 2\frac{\mu_0 v_0}{r_0 h} \tag{9}$$

Im Kern würde demgegenüber bei reiner Parallelbewegung mit gleicher Geschwindigkeitsverteilung überhaupt kein Druckgefälle auftreten, wenn nicht die schon oben erwähnten Querbewegungen vorhanden wären. Diese Querbewegungen von Wirbeln verlaufen nach deren Ablösung von der Wand in krummlinigen Bahnen etwa nach Fig. 3 innerhalb der Gesamtströmung

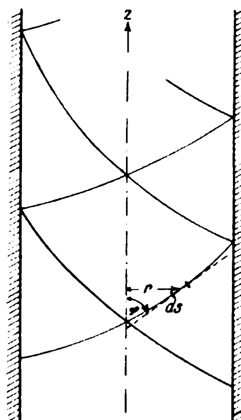


Fig. 3.

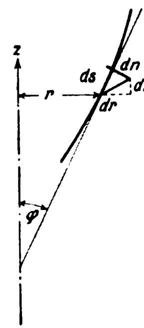


Fig. 4.

und zerstören die parallelen Stromfäden, so daß die Kerngeschwindigkeit v_0 an jeder Stelle nur einen zeitlichen Mittelwert der Axialgeschwindigkeit darstellt. Ist in Fig. 4 s der Weg eines wirbelnden Teilchens mit der Geschwindigkeit v, ϱ der Krümmungsarm der Bahn und n die Bahnnormale, so bestehen zunächst die Bewegungsformeln

$$\frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial s} = -\frac{\partial v}{dt}, \quad \frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial n} = \frac{v^2}{\varrho} \tag{10}$$

und mit einer Bahnneigung φ gegen die Rohrachse z im Längsschnitt

$$ds = dr\sin\varphi + dz\cos\varphi, \quad dn = dr\cos\varphi - dz\sin\varphi,$$

$$\frac{\partial s}{\partial z} = \cos\varphi, \quad \frac{\partial n}{\partial z} = -\sin\varphi, \quad \frac{\partial s}{\partial r} = \sin\varphi, \quad \frac{\partial n}{\partial r} = \cos\varphi,$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial s}\cos\varphi - \frac{\partial p}{\partial n}\sin\varphi,$$

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial s}\sin\varphi + \frac{\partial p}{\partial n}\cos\varphi,$$

also nach Einsetzen von (10)

$$\left.\begin{aligned} -\frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{dv}{dt}\cos\varphi + \frac{v^2}{\varrho}\sin\varphi, \\ -\frac{g}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial r} &= \frac{dv}{dt}\sin\varphi - \frac{v^2}{\varrho}\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (10a)$$

Soll nun im ganzen Querschnitt, also auch im Kern, derselbe Druck herrschen, so muß $\partial p : \partial r = 0$ sein und wir erhalten nach Ausschalten von $dv : dt$ aus diesen Formeln:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{\gamma}{g}\frac{v^2}{\varrho \sin\varphi} \quad (10b)$$

oder, da die Einzelgeschwindigkeiten mit der Kerngeschwindigkeit und der Krümmungsarm mit dem Rohrhalbmesser wachsen, einen Mittelwert

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\lambda_0 \gamma v_0^2}{2 g r_0}. \quad (11)$$

Hierin stellt λ_0 einen mit der Zahl und Masse der querbewegten Wirbel wachsenden Beiwert dar, der wesentlich von der Rauhigkeit der Wand abhängen wird. Da nun das Druckgefälle über den ganzen Querschnitt denselben Wert haben muß, so folgt aus (9) und (11)

$$v_0 h = \frac{4\mu_0 g}{\lambda_0 \gamma}, \quad (12)$$

d. h. eine im verkehrten Verhältnis zur Kerngeschwindigkeit stehende Grenzschichtdicke. Diese nimmt also, was von vornherein einleuchtet, mit wachsender Stromgeschwindigkeit ab. Schalten wir dann noch die nicht unmittelbar meßbare Kerngeschwindigkeit v_0 mit Hilfe von (12) aus den Formeln (9) und (7b) aus, so erhalten wir

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{8\mu_0^2 g}{\lambda_0 \gamma r_0 h^2} = \frac{8\mu_0^2 g}{\lambda_0 \gamma r_0^3}\cdot\frac{r_0^2}{h^2} \quad (13)$$

und

$$1 - x_1 \frac{h}{r_0} + x_2^2 \frac{h^2}{r_0^2} = \frac{\lambda_0 \gamma w h}{4\mu_0 g}$$

oder

$$\frac{r_0^2}{h^2} - \frac{r_0}{h}\left\{x_1 + \frac{\lambda_0 \gamma w r_0}{4\mu_0 g}\right\} + x_2^2 = 0. \quad (14)$$

Durch Ausschaltung des Verhältnisses $r_0 : h$ aus den beiden Gl. (13) und (14) ergibt sich dann die gesuchte Abhängigkeit des Druckgefälles von der mittleren Stromgeschwindigkeit. Bevor wir dies durchführen, wollen wir indessen die beiden Gleichungen noch einer Umformung unterziehen, und zwar durch Einführung der durch Gl. (2) bestimmten Zahlengröße λ. Damit wird aus (13)

$$\lambda \frac{\gamma^2 w^2 r_0^2}{g^2} = \frac{16\mu_0^2}{\lambda_0}\frac{r_0^2}{h^2}$$

oder nach Division mit dem Quadrat der Zähigkeit μ

$$\lambda_0 \lambda \frac{\gamma^2 w^2 r_0^2}{g^2 \mu^2} = 16 \frac{\mu_0^2}{\mu^2}\frac{r_0^2}{h^2}, \quad (13a)$$

worin ersichtlich der Ausdruck

$$\frac{\gamma w r_0}{g\mu} = R \quad (15)$$

die von den Abmessungen unabhängige, der Stromgeschwindigkeit verhältnisgleiche sogenannte Reynoldssche Zahl darstellt. Mit dieser wird aus (13a) und (14)

$$\lambda_0 \lambda R^2 = 16 \frac{\mu_0^2}{\mu^2}\frac{r_0^2}{h^2}, \quad (13b)$$

$$\frac{r_0^2}{h^2} - \frac{r_0}{h}\left\{x_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right\} + x_2^2 = 0. \quad (14a)$$

Von den Wurzeln der letzteren Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{r_0}{h} &= \frac{1}{2}\left(x_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right) \pm \\ &\pm \sqrt{\frac{1}{4}\left(x_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - x_2^2}. \end{aligned}\right\} \quad (14b)$$

kommt nur diejenige mit positivem Vorzeichen in Frage, da das Verhältnis $r_0 : h$ nach Gl. (12) mit wachsender Stromgeschwindigkeit unbegrenzt zunimmt. Andererseits haben Werte von $r_0 : h < 1$ keinen Sinn, da die Grenzschicht höchstens das ganze Rohr erfüllen kann. Diesem offenbar instabilen Zustand der Erfüllung des ganzen Rohres mit gleichförmig am Rande abrollenden Ringwirbeln nach Fig. 5 entspreche der Wert R_0

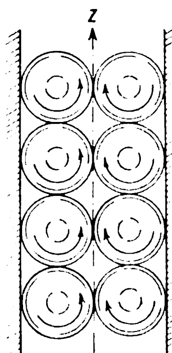


Fig. 5.

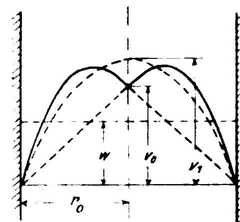


Fig. 6.

unterhalb dessen die Wurzel in (14b) imaginär wird, während sie für $R = R_0$ verschwindet. Die zugehörige Fig. 6 der Geschwindigkeitsverteilung läßt zugleich den plötzlichen Übergang aus der ebenfalls wirbelnden Parallelströmung mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung erkennen. Für diesen kritischen Zustand gelten alsdann die Beziehungen

$$\frac{1}{2}\left(x_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R_0}{4}\right) = x_2 = \frac{r_0}{h} = 1, \quad (16)$$

wodurch zunächst der Beiwert $\varkappa_2$ bestimmt ist, sowie

$$\frac{\mu}{\mu_0}\lambda_0 R_0 = 4\,(2-\varkappa_1); \quad 2 > \varkappa_1. \tag{16a}$$

Dem Kleinstwerte von R auf der durch (13b) dargestellten Kurve, also mit $r_0 : h = 1$

$$\lambda_0 \lambda R_0^2 = 16\frac{\mu_0^2}{\mu^2} \tag{13c}$$

gehört aber auch der Schnittpunkt mit der Linie der Parallelströmung Gl. (6) zu, für die wir unter Einführung von λ an Stelle von $\partial p : \partial z$ durch Gl. (2) und (15) auch schreiben dürfen

$$\lambda\frac{\gamma w r_0}{g\mu} = \lambda R = 16. \tag{17}$$

Mithin ist auch $\lambda R_0 = 16$ und nach Einsetzen in (13c)

$$\lambda_0 R_0 = \frac{\mu_0^2}{\mu^2} \tag{17a}$$

und wegen (16a)

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 4\,(2-\varkappa_1). \tag{17b}$$

Durch diese beiden Formeln sind also die Beiwerte $\varkappa_1$, $\mu_0 : \mu$ und λ_0 der Turbulenz untereinander mit der sogenannten kritischen Zahl R_0 des Überganges von der Parallelströmung verknüpft.

5. Der Verlauf der Turbulenzkurve.

Die Gleichung der Turbulenzkurve, d. i. der Zusammenhang der Zahlenwerte λ und R folgt nunmehr aus der Verbindung von (13b) und (14b) mit $\varkappa_2 = 1$ zu

$$\frac{\lambda_0 \lambda R^2}{4}\frac{\mu^2}{\mu_0^2} = \left\{\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4} + \sqrt{\left(\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - 4}\right\}^2, \tag{18}$$

oder

$$\frac{\lambda_0 \lambda R^2}{8}\frac{\mu^2}{\mu_0^2} = \left\{\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right\}^2 - 2 + \left\{\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right\}\sqrt{\left(\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - 4}$$

und nach Division mit R^2

$$\frac{\lambda_0 \lambda}{8}\frac{\mu^2}{\mu_0^2} = \left\{\frac{\varkappa_1}{R} + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0}{4}\right\}^2 - \frac{2}{R} + \left\{\frac{\varkappa_1}{R} + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0}{4}\right\}\sqrt{\left(\frac{\varkappa_1}{R} + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0}{4}\right)^2 - \frac{4}{R^2}}. \tag{18a}$$

Daraus folgt zunächst, daß für $R = \infty$, $\lambda = \lambda_0$ wird, d. h. also, daß für sehr große Stromgeschwindigkeiten die Turbulenzgleichung in das rein quadratische Widerstandsgesetz im vollen Einklang mit der Erfahrung asymptotisch übergeht. Besonders übersichtlich wird der Kurvenverlauf (Fig. 7) der

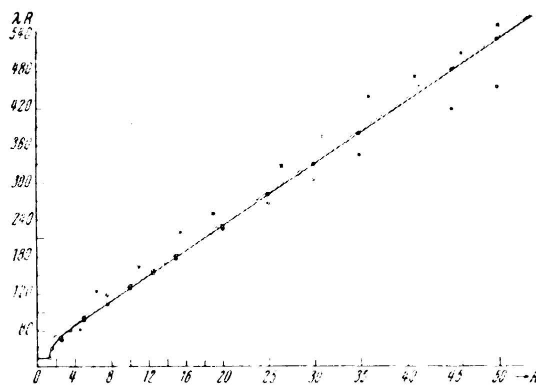


Fig. 7.

Abhängigkeit des Produktes λR von $\lambda_0 R$ dargestellt durch

$$\lambda R = \frac{4}{\lambda_0 R}\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\left\{\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4} + \sqrt{\left(\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - 4}\right\}^2 = \frac{4}{\lambda_0}\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\frac{x^2}{R}, \tag{18b}$$

woraus

$$\frac{d(\lambda R)}{dR} = \frac{4}{\lambda_0}\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\left\{\frac{2x}{R}\frac{dx}{dR} - \frac{x^2}{R^2}\right\} \tag{19}$$

mit

$$\frac{dx}{dR} = \frac{\lambda_0}{4}\frac{\mu}{\mu_0}\left\{1 + \frac{\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0}{4}R}{\sqrt{\left(\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - 4}}\right\} = \frac{\lambda_0 \mu x}{4\mu_0\sqrt{\left(\varkappa_1 + \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0 R}{4}\right)^2 - 4}} \tag{19a}$$

hervorgeht. Da nun für den kritischen Wert $R = R_0$ die Wurzel verschwindet, so wird hierfür mit Rücksicht auf Gl. (16a)

$$\frac{dx}{dR} = \infty; \quad \left(\frac{x}{R}\right) = \frac{2}{R_0}, \quad \left[\frac{d(\lambda R)}{dR}\right]_0 = \infty, \tag{19b}$$

woraus der plötzliche Übergang der Parallelströmung in die Turbulenz und die Instabilität des kritischen Zustandes erhellt.

Andererseits ist für $R = \infty$

$$\left(\frac{dx}{dR}\right)_\infty = \frac{\mu}{\mu_0}\frac{\lambda_0}{2} = \left(\frac{x}{R}\right)_\infty; \quad \left[\frac{d(\lambda R)}{dR}\right]_\infty = \lambda_0. \tag{19c}$$

womit im Einklang mit $\lambda_\infty = \lambda_0$ nur ausgedrückt ist, daß die durch (18b) dargestellte Kurve der λR eine Asymptote mit dem Neigungstangens λ_0 besitzt.

Der Schnitt dieser Asymptote mit der Achse der λR folgt alsdann mit (18b) und (19)

$$\left.\begin{aligned}(\lambda R)_0 &= \left[\lambda R - R\frac{d(\lambda R)}{dR}\right]_\infty = \\ &= \frac{8\mu_0^2}{\lambda_0\mu^2}\left\{\frac{x^2}{R} - x\frac{dx}{dR}\right\}_\infty = 8x_1\frac{\mu_0}{\mu},\end{aligned}\right\} \quad (19\text{d})$$

also ist ihre Gleichung

$$\lambda R = 8x_1\frac{\mu_0}{\mu} + \lambda_0 R, \quad (20)$$

womit der Verlauf der Kurve der λR vom kritischen Punkte $\lambda_0 R_0 = 16$ bis ins Unendliche vollkommen gegeben ist.

Es sei übrigens noch bemerkt, daß sich die Kurvengleichung für große Werte von R noch vereinfachen läßt. Es darf nämlich

$$\sqrt{\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2 - 4} = x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\sqrt{1 - \frac{4}{\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2}}$$

für große R auch geschrieben werden in der Form

$$\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)\left(1 - \frac{2}{\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2}\right) = x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4} - \frac{2}{x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}},$$

womit dann (18b) übergeht in:

$$\lambda R = \frac{16}{\lambda_0 R}\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\left\{x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4} - \frac{1}{x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}}\right\}^2,$$

$$\lambda R = \frac{16}{\lambda_0 R}\frac{\mu_0^2}{\mu^2}\left\{\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2 - 2 + \frac{1}{\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2}\right\},$$

oder

$$\lambda R = 8x_1\frac{\mu_0}{\mu} + \lambda_0 R - \frac{16(2 - x_1^2)}{\lambda_0 R}\frac{\mu_0^2}{\mu^2} + \frac{16\mu_0^2}{\mu^2\lambda_0 R\left(x_1 + \frac{\mu\lambda_0 R}{\mu_0 4}\right)^2}. \quad (21)$$

Vernachlässigt man in dieser Formel noch das letzte Glied, so erhält man für λR eine Hyperbel mit der Asymptote (20) mit dem Neigungstangens $\lambda_0 = \lambda_\infty$ und dem durch (19d) schon bestimmten Abschnitt auf der λR-Achse. Allerdings gilt die Näherungsformel (21) nicht mehr für den kritischen Wert R_0 und seine Umgebung.

Für die zahlenmäßige Verwertung unseres Ergebnissses, sowie für dessen Vergleich mit der Erfahrung ist es indessen gar nicht nötig, auf die Näherungsformel (21) zurückzugreifen. Es genügt vielmehr durchaus, die beiden Beiwerte x_1 und $\mu_0 : \mu$ mit Hilfe der Beziehungen (16a) und (17a) in $\lambda_0 R$ auszudrücken, womit die Gleichung der Turbulenzkurve und ihrer Asymptote die einfachen Gestalten

$$\lambda R = 4\frac{R_0}{R}\left\{2 + \frac{\sqrt{\lambda_0 R_0}}{4}\left(\frac{R}{R_0} - 1\right) + \sqrt{\left[2 + \frac{\sqrt{\lambda_0 R_0}}{4}\left(\frac{R}{R_0} - 1\right)\right]^2 - 4}\right\}^2, \quad (22)$$

$$\lambda R = 16\sqrt{\lambda_0 R_0} - 2\lambda_0 R_0 + \lambda_0 R \quad (23)$$

annehmen. Hierin ist für zylindrische Rohre der Rauhigkeitswert λ_0 der schon längst in der Hydraulik bekannte Beiwert des für große Stromgeschwindigkeiten mit großer Annäherung gültigen quadratischen Widerstandsgesetzes (2), während der kritische Wert der Reynoldsschen Zahl, der den Einfluß der Zähigkeit der strömenden Flüssigkeit enthält, neuerdings von L. Schiller[1]) zu $R_0 = 1160$ ermittelt wurde. Damit sowie mit $\lambda_0 = 0{,}01$ für glatte Rohre werden die Festwerte der Formeln (22) und (23)

$$\lambda_0 R_0 = 11{,}6, \quad \sqrt{\lambda_0 R_0} = 3{,}4, \quad \tfrac{1}{4}\sqrt{\lambda_0 R_0} = 0{,}85$$
$$16\sqrt{\lambda_0 R_0} - 2\lambda_0 R_0 = 31{,}2.$$

Hiermit sind die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte von λR berechnet und mit den von Blasius (a. a. O.) angegebenen Mittelwerten der Versuche von Saph und Schoder verglichen und in Fig. 7 eingetragen. Man erkennt daraus, daß die theoretisehe Kurve der λR sich den Beobachtungswerten von der

1) L. Schiller, Experimentelle Untersuchungen zum Turbulenzproblem. Zeitschr. f. angew. Mathematik u. Mechanik, S. 435, 1921.

kritischen Zahl bis etwa $R = 20000$ fast vollständig anschmiegt und erst für große Geschwindigkeiten über den Versuchswerten verläuft. Dagegen haben gerade Versuche von Fritzsche[1]) mit Luft für höhere Geschwindigkeiten auch größere Werte von λ bzw. λR ergeben, die zum guten Teil noch oberhalb unserer theoretischen Kurve liegen. Bis auf weiteres dürfen wir also feststellen, daß die von uns abgeleitete Kurve die bisherigen Beobachtungen hinreichend genau wiedergibt, womit die ihr zugrunde liegende Auffassung der turbulenten Strömung und ihres Überganges in die Parallelbewegung gerechtfertigt sein dürfte.

Zahlentabelle.

R	$R:R_0$	λR ber.	λR beobachtet		
			Blasius	Fritzsche	für $R=$
1160	1,00	16	16		
1500	1,293	33,3	31,3		
2500	2,155	50,0	47,4		
3500	3,017	62,0	61,3		
5000	4,316	78,4	80	62	4650
7500	6,465	103,0	118	122	6450
10000	8,620	130	133		
12500	10,775	155	156	161	11000
15000	12,93	180	180	218	15500
20000	17,24	229	224	248	19000
25000	21,55	280	265	326	26500
30000	25,86	329	303	370	31000
35000	30,17	379	343	434	36000
45000	38,8	479	416	470 504	41000 46000
50000	43,1	529	450	550	50000

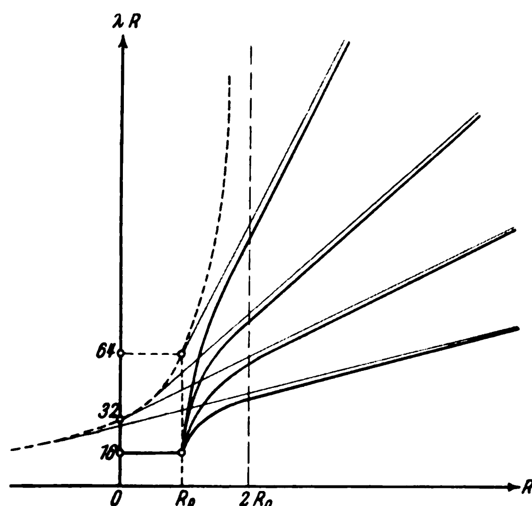


Fig. 8.

Da der kritische Wert R_0 von der Rauhigkeit λ_0 des Rohres unabhängig ist, so gehen alle Turbulenzkurven, deren Asymptotenneigungen nur durch λ_0 bestimmt sind, von dem gemeinsamen kritischen Punkte aus (vgl. Fig. 8). Die Asymptoten selbst hüllen dabei einen Hyperbelast nach der Gleichung

$$\lambda R = \frac{64 R_0}{2 R_0 - R} \qquad (24)$$

ein, der die Ordinatenachse im Punkte $\lambda R = 32$ schneidet und sowohl die Abszissenachse $\lambda R = 0$ als auch die Ordinate für $R = 2 R_0$ als Asymptote besitzt.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Anschauung, daß im Falle der Turbulenz die Strömung in einen Kern mit gleichen zeitlichen Mittelwerten der Geschwindigkeit und eine Randschicht mit gegenüber der Parallelströmung viel stärkeren aber nicht linearen Geschwindigkeitsanstieg zerfällt, die im kritischen Übergangszustand gerade das Rohr ausfüllt, wird eine Gleichung für den ganzen Vorgang abgeleitet, welche als Festwerte nur noch die Rauhigkeitsziffer der Rohrwand, sowie die in der kritischen Reynoldsschen Zahl enthaltene Zähigkeit der Flüssigkeit besitzt und dabei die Beobachtungsergebnisse in weitem Umfange befriedigend wiedergibt.

Danzig, Lehrstuhl f. Mechanik d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 22. Juli 1925.)

1) Fritzsche, Untersuchungen über den Strömungswiderstand der Gase in geraden zylindrischen Rohrleitungen, 1908. Forschungsheft 60 des Ver. d. Ing.

Methode zur Messung des Koeffizienten der gegenseitigen Induktion, insbesondere bei Variometern.

Von H. Busch.

1. Bei der Vergleichsmessung von Selbstinduktionen in der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom lautet die Bedingung für das Verschwinden des Brückenstromes bekanntlich

$$L_1 : L_2 = R_1 : R_2 = R_3 : R_4.$$

Diese zwei Bedingungen lassen sich nur erfüllen, wenn zwei Variationsmöglichkeiten vorhanden sind. Am bequemsten läßt sich das, wenn es nicht auf äußerste Präzision ankommt, durch Verwendung von zwei Gefälldrähten in der bekannten Schaltung nach Fig. 1 erreichen, in der AB den eigentlichen Meßdraht mit dem Schleifkontakt C darstellt und zwischen die Zweige 1 und 2 noch ein zweiter Meßdraht ab eingeschaltet ist, von dessen Schleifkontakt c die Brücke abzweigt; bei der Messung wird durch abwechselndes Verschieben der Schleifkontakte C und c auf das Minimum der Laut-

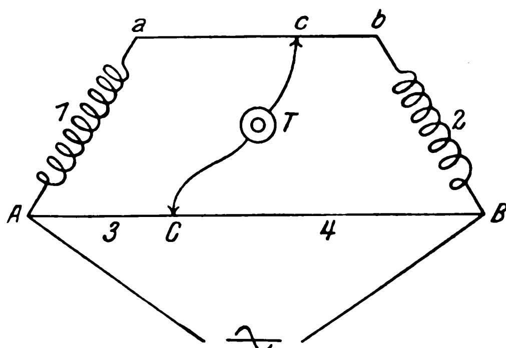


Fig. 1.

stärke im Telephon T und schließlich Verschwinden des Tons eingestellt. Wie schnell dieses Verfahren konvergiert, zeigt das Vektordiagramm Fig. 2, in dem die Verbindungsstrecke

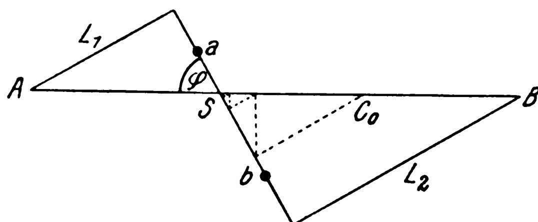


Fig. 2.

zweier Punkte den Vektor der zwischen den gleichbezeichneten Punkten in Fig 1 liegenden Spannung darstellt. Die sukzessiven Einstellungen der Kontakte C und c sind durch den punktierten Linienzug verbunden; man erkennt, wie z. B. bei dem in Fig. 2 gewählten Winkel

$$\varphi = 60^0, \text{ d. h. } R_1/L_1\omega = R_2/L_2\omega = 1/\sqrt{3}$$

jede folgende Einstellung die Abweichung eines der Schleifkontakte von seiner richtigen Stellung S auf die Hälfte vermindert, so daß nach je fünf Verschiebungen der Schleifkontakte die anfängliche Abweichung C_0S bereits auf $\left(\frac{1}{2}\right)^{10} \approx \frac{1}{1000}$ verringert wird.

2. Eine ähnlich bequem und schnell arbeitende Methode zur Messung gegenseitiger Induktionskoeffizienten ist bisher nicht bekannt, ein Mangel, der besonders fühlbar wird, wenn, wie z. B. bei der Eichung von Variometern für gegenseitige Induktion, größere Reihen von solchen Messungen auszuführen sind. Im folgenden will ich zeigen, wie man durch eine geeignete Abänderung der bekannten Maxwellschen Methode, durch die die Messung der gegenseitigen Induktion auf die einer Selbstinduktion zurückgeführt wird, zu einer Anordnung gelangen kann, die an Bequemlichkeit und Schnelligkeit der oben erwähnten Meßmethode für Selbstinduktionen gleichkommt.

Die Schaltung (Fig 3) entspricht in gewissem Sinne derjenigen der Fig. 1. Sie besteht, wenn wir zunächst von der Zusatzselbstinduktion L' und dem Zusatzwiderstande R' absehen, darin, daß die Primärspule L_1 der zu messenden gegenseitigen Induktion M mit einer bekannten Selbstinduktion L vom Widerstande R und

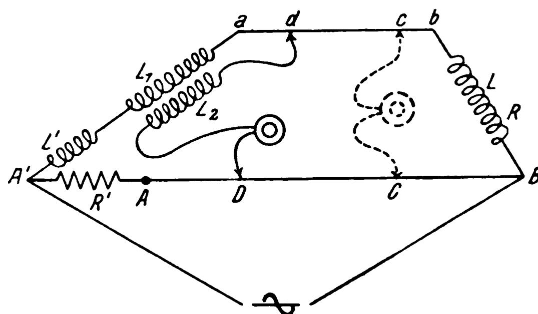


Fig. 3.

einem Meßdraht AB zu einer Wheatstoneschen Brücke verbunden wird, wobei zwischen L_1 und L ebenso wie in Fig. 1 ein zweiter Meßdraht ab geschaltet wird. Das Meßverfahren ist folgendes: Man legt das Telephon zunächst direkt an die beiden Schleifkontakte (punktierte Schaltung) und stellt, wie bei der Selbstinduktionsmessung, durch sukzessives Verschieben der Schleifkontakte auf Verschwinden des Tones ein; die hierzu erforderliche Stellung der Kontakte sei C und c. Sodann wird die Sekundärspule L_2 des Variometers in die Telephonleitung eingeschaltet (ausgezogene Schaltung) und in gleicher Weise auf Verschwinden des Tones eingestellt, wobei sich die Kontaktstellungen D und d ergeben. Dann folgt, wenn J_1 der Strom im Meßdraht AB, J_2 der Strom in L_1 und L ist, aus der Gleichheit der Potentiale in D und d einerseits, C und c anderseits:

$$J_1 \cdot DC = J_2 (dc + j\omega M), \qquad (1)$$

$$J_1 \cdot CB = J_2 (cb + R + j\omega L) \qquad (2)$$

(j bedeutet die imaginäre Einheit, ω die Kreisfrequenz), woraus man durch Division und Trennung der reellen und imaginären Teile erhält:

$$\frac{DC}{CB} = \frac{dc}{cb + R} = \frac{M}{L}, \qquad (3)$$

$$M = L \cdot \frac{DC}{CB}. \qquad (4)$$

DC, CB usw. bedeuten die Widerstände der betreffenden Drahtstrecken; statt dessen können in Gl (4), in der nur die Verhältnisse vorkommen, die betreffenden Drahtlängen gesetzt

werden. Damit ist die Bestimmung von M auf die Messung der beiden Längen DC und CB zurückgeführt.

3. Nach Gl. (3) muß

$$ab > dc > M\frac{R}{L} \qquad (5)$$

sein. Da R/L bei gegebener geometrischer Form der Vergleichsselbstinduktion angenähert konstant ist und bei Spulen gebräuchlicher Größe, z. B. den Einheitsrollen nach M. Wien, etwa 250—300 Ω pro Henry beträgt, bedeutet das, daß der Widerstand des Meßdrahtes ab im Ohm mindestens 300 mal so groß sein muß wie der Betrag der zu messenden gegenseitigen Induktion in Henry. Da man mit dem Widerstande eines Meßdrahtes nicht gut über 10 Ω hinausgehen kann, ist die Anwendbarkeit der Methode auf gegenseitige Induktionen $M \leqq 0{,}03$ Henry beschränkt.

Ist der Schleifdrahtwiderstand so klein oder M so groß, daß Bedingung (5) nur knapp erfüllt ist, so kann es vorkommen, daß eine der Einstellungen c oder d nicht mehr auf dem Meßdraht liegt; dann hilft Einschaltung eines geeigneten Zusatzwiderstandes links von a oder rechts von b, der im letzteren Falle induktionsfrei sein muß.

Ferner gilt, wenn man den Widerstand von L_1 mit R_1 bezeichnet, wie man leicht erkennt, die Beziehung:

$$\frac{R_1 + ad}{dc} = \frac{A'D}{DC} = \frac{L_1 - M}{M}. \qquad (6)$$

Daraus folgt

a) $L_1 - M$ ist vergleichbar mit M, L_1 muß also wesentlich größer als M sein[1]); ist das nicht der Fall, so ist eine geeignete Zusatzselbstinduktion L' zuzuschalten, deren Betrag nicht bekannt zu sein braucht.

b) $A'D$ ist vergleichbar mit DC, daher wird der Meßdraht AB schlecht ausgenutzt. Um dies zu vermeiden, verlängert man zweckmäßig den Meßdraht durch einen induktionsfreien Regulierwiderstand R', dessen Betrag ebenfalls nicht bekannt zu sein braucht. R' kann gleichzeitig dazu dienen, die Länge CB zwecks Vereinfachung der Rechnung auf eine runde Zahl, z. B. 500 oder 300 Skalenteile eines 1000 teiligen Meßdrahtes einzustellen.

1) Meistens wird eine der beiden Spulen M diese Bedingung erfüllen (weil stets $L_1 L_2 > M^2$), so daß man diese als Primärspule wählen kann. Anderseits ist zu beachten, daß ein allzu großes L_1 wegen der Verringerung der Einstellgenauigkeit ungünstig ist, so daß es unter Umständen besser ist, als Primärspule diejenige mit der kleineren Selbstinduktion zu wählen und eine Zusatzspule L' zuzuschalten.

4. Die Methode ist besonders geeignet zur Durchmessung von Variometern, weil dann die Einstellung Cc nur einmal ausgeführt zu werden braucht. Ferner hat man hier den Vorteil, daß nach Gl. (3) die Strecken dc und DC wegen der Konstanz der Widerstände CB und $cb + R$ einander proportional bleiben, so daß, wenn erst eine Einstellung dD gefunden ist, die Auffindung der weiteren hierdurch wesentlich erleichtert und beschleunigt wird.

Kehrt innerhalb des Bereichs des Variometers M sein Vorzeichen um, so rücken die Punkte D und d rechts von C bzw. c, so daß man auch diese Teile des Bereichs durchmessen kann, soweit es die Länge der hierfür zur Verfügung stehenden Strecke cb erlaubt. Anderseits empfiehlt es sich aber nicht, zu diesem Zwecke etwa zu versuchen, die Strecke cb möglichst lang zu machen. Denn ein Verlängern von cb ist nur durch Vergrößerung des Widerstandes des Schleifdrahtes ab möglich, dieser muß aber im Interesse der Schärfe und der schnellen Konvergenz der Einstellung (Fig. 2) gerade möglichst klein[1]) sein. Es ist deshalb besser, negative Werte von M dadurch zu messen, daß man die Sekundärspule des Variometers umpolt, etwa durch einen Quecksilberschalter mit 4 Näpfen, der gleichzeitig durch Einlegen eines Diagonalbügels die Einstellung Cc bei ausgeschalteter Sekundärspule auszuführen gestattet.

5. Zusammenfassung. Es wird eine neue Wechselstrom-Brückenmethode zur Messung des Koeffizienten der gegenseitigen Induktion beschrieben, die einerseits auf der Maxwellschen Methode (Vergleich mit einer Selbstinduktion), anderseits auf der bekannten Selbstinduktionsmeßmethode mit zwei Gefälldrähten aufgebaut ist und die wegen ihrer Bequemlichkeit, Schnelligkeit und einfachen Auswertung besonders zur Durcheichung von Variometern geeignet ist.

1) Natürlich nur soweit es Bedingung (5) gestattet.

Jena, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 27. Juli 1925.)

Zur Carnotisierung des Dampfarbeitsvorgangs[1]).

Von H. Hermann.

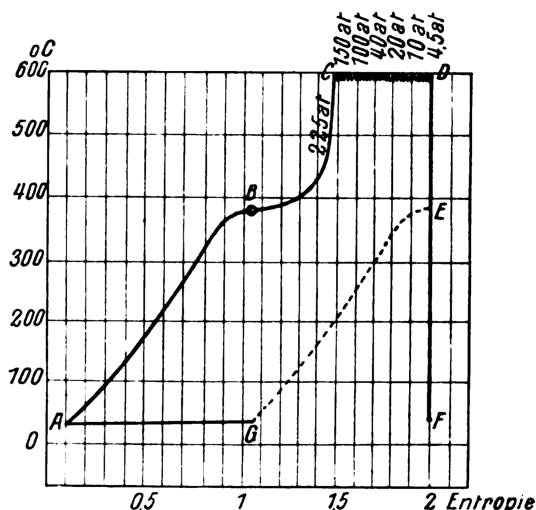
G. Zerkowitz hat in seiner Abhandlung „Das Gegendruckverfahren und seine Anwendung bei der Dampfturbine, III. Teil: Das Gegendruck-

1) Aus dem Vortrag „Fortschritte in der Kraftgewinnung aus Wärme" vor dem math.-nat. Verein in Württemberg. Nürtingen, 17. Mai 1925.

verfahren als Regenerativverfahren"[1]) bewiesen, daß bei Sattdampf durch Regeneration der Flüssigkeitswärme des Wassers (Anzapfdampf-Vorwärmung mit unendlich vielen Zwischenstufen) der Clausius-Rankinesche Arbeitsvorgang in den Carnotschen übergeführt wird.

Man denke sich dieses Verfahren bei einem Benson-Kessel[2]) bis zum kritischen Punkt angewandt, hierauf die Überhitzung, dann aber vor der adiabatischen eine isotherme Arbeitsleistung eingeschaltet. Je ausgedehnter diese ist, desto mehr nähert sich auch der Heißdampfarbeitsvorgang dem Carnotschen. Da die Überhitzungslinie am kritischen Punkt flach ansetzt (Entropie 1,05) und erst bei Entropie 1,5 sehr steil wird, Abb. 6, S. 74 im Sonderheft „Hochdruckdampf", erfordert dieser Gedanke eine immerhin beträchtliche Ausdehnung der Isotherme, welche im Entropiemaß die Größe einer halben Einheit wesentlich übertreffen muß.

Zur Verwirklichung dieses Gedankens bedürfte es der Konstruktion einer isothermen Höchstdruck-Vorschaltturbine, also einer in eine Feuerung eingebauten, oder da dies nicht möglich sein dürfte, einer Turbine, in welcher jedes Leitrad als Heizkörper ausgebildet ist und die Anfangstemperatur des Dampfes wiederherstellt. Die Isotherme ist alsdann durch eine Sägblattlinie aus Adiabaten und Isobaren ersetzt und die entsprechende Carnottemperatur geht flächenhalbierend durch die Sägezähne hindurch.



AB Kessel, *BC* Überhitzer, *CD* Isotherme Turbine, *DF* Adiabatische Turbine, *EG* Energetisches Äquivalent der Zwischendampfentnahme

Falls es auf Grund der Konstruktionsergebnisse an Gasturbinen gelingt, diese Temperatur auf 600° C zu halten, muß ein solcher Arbeitsvorgang theoretisch bei 30° Kondensatortemperatur $^2/_3$, praktisch $^2/_5$ der Verbrennungswärme der Kohle in mechanische Arbeit überführen.

1) VDI-Zeitschr. **68**, 1095, 1924.
2) VDI-Zeitschr. **67**, 1166, 1923; auch in dem Sonderheft „Hochdruckdampf" S. 8 und S. 81, 1924.

(Eingegangen 20. Mai 1925.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Das Turbulenzproblem und verwandte Fragen.

Von Ludwig Schiller.

Inhaltsübersicht.

Vorbemerkung.

Die weitaus überwiegende Mehrzahl aller Bewegungen in Luft und Wasser, die wir in der Natur oder Technik sehen, ist turbulent: Der Wind in der Atmosphäre, die Strömung

im Fluß oder in den Schaufeln einer Turbine sind stets mehr oder weniger mit Wirbeln durchsetzt. Nur in verhältnismäßig seltenen Fällen treten diese Wirbel in regelmäßiger Anordnung auf („Kármánsche Wirbelstraße"), meist durchsetzen und durchwandern sie die Strömung in gänzlich unregelmäßiger Weise, und eben dieser Erscheinung trägt das Wort „Turbulenz" Rechnung[1]). Die außerordentliche Verbreitung der turbulenten Strömungen ist ein Grund dafür, daß auf ihr Studium schon viel Arbeit verwandt wurde; dies geschah also einmal wegen der praktischen Bedeutung der Gesetze, zum anderen aber auch wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten, die sich ihrer exakten Erfassung und Begründung entgegenstellen.

In der dynamischen Meteorologie[2]) spielt die Turbulenz insofern eine wichtige Rolle, als sie den „virtuellen Reibungskoeffizienten" der Luft auf das 25000fache der physikalischen Konstanten erhöht, in fast allen technischen Fragen von Flüssigkeits- oder Gasströmung durch die Bedeutung, die sie für die Größe der auftretenden Widerstände, d. h. der aufzubringenden Arbeitsleistungen besitzt. Dies gilt in gleicher Weise für die Fortführung von Flüssigkeitsmengen durch Leitungen, Kanäle usw., wie auch für die Fortbewegung von Fahrzeugen durch Luft oder Wasser. Insofern fallen also fast alle praktisch vorkommenden Flüssigkeitsbewegungen oder Bewegungen fester Körper durch Luft oder Flüssigkeiten in den Bereich des „Turbulenzproblems". Dieser hiermit sehr weit gefaßten Definition steht in der mathematisch-physikalischen Literatur eine verhältnismäßig sehr enge Bedeutung des „Turbulenzproblems" gegenüber, die sich auch kurz ausdrücken läßt durch „das Stabilitätsproblem der Hydrodynamik". Gemeint ist damit das Problem, den Übergang von laminarer in turbulente Strömung unter Voraussetzung bestimmter vorgegebener „Störungen" aus den hydrodynamischen Gleichungen heraus zu entwickeln, insbesondere ein „Stabilitätskriterium" hierfür abzuleiten. Neuerdings hat man jedoch auch in der mathematischer orientierten Literatur den Begriff des „Turbulenzproblems" insofern erweitert, als man zu der eben genannten Aufgabe noch die hinzugenommen hat, die fertig ausgebildete turbulente Bewegung, insbesondere die Verteilung der „Grundströmung" (d. h. des zeitlichen Mittelwerts der Geschwindigkeit an einer Stelle) hydrodynamisch zu berechnen, vielfach unter Hinzuziehung gewisser empirischer Tatsachen. Diese neuere Richtung knüpft sich vor allem an die Namen Prandtl, v. Kármán und Heisenberg.

Über das Turbulenzproblem im Sinne des Stabilitätsproblems ist vor einiger Zeit, von F. Noether verfaßt, eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung in der Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik erschienen, die hauptsächlich die mathematischen Gesichtspunkte behandelt. Im folgenden soll daher, auf den Wunsch der Schriftleitung und dem Arbeitsgebiet des Verfassers entsprechend, ein Bericht gegeben werden, der mehr die experimentellen Grundlagen in den Vordergrund rückt und insbesondere auch die wichtigen klassischen Arbeiten etwas ausführlicher behandelt, da diese einem großen Teil der Physiker weniger bekannt und vielleicht auch dem einen oder anderen schwerer zugänglich sind. Und zwar soll sich der Bericht — in Übereinstimmung mit der hauptsächlichen Entwicklung der theoretischen Forschungen — im allgemeinen beschränken auf die Strömung in Röhren und Kanälen (einschl. des sogenannten Couetteschen Falles), die Strömungsverhältnisse an umströmten Körpern dagegen nicht behandeln. Auch in dem hierdurch gesteckten Rahmen kann es nicht unsere Aufgabe sein, eine lückenlose Aufzählung aller einschlägigen Arbeiten zu geben, vielmehr allgemein nur der wichtigsten, die einen wirklichen Fortschritt brachten, wobei nach Möglichkeit die Priorität berücksichtigt werden soll.

I. Die experimentellen Grundlagen.

A. Versuche zur Entstehung der Turbulenz.

Bei den Versuchen, die hier besprochen werden sollen, handelt es sich im Wesentlichen um die Feststellung, unter welchen Bedingungen in Röhren oder Kanälen die eine Strömungsform, die „Laminarströmung"[1]), auftritt und unter welchen die „turbulente Strömung". Da die Versuche meist so angestellt werden, daß man ceteris paribus, d. h. bei gegebenen geometrischen Verhältnissen und gegebener Flüssigkeitsbeschaffenheit, entweder allmählich von kleinen zu großen Durchflußgeschwindigkeiten übergeht oder umgekehrt, so können wir auch sagen, es handelt sich bei den Versuchen im allgemeinen darum, zu untersuchen, bis zu welcher Geschwindigkeit hinauf die Laminarströmung aufrecht erhalten bleibt, bzw. bis zu

1) Diesem Gesichtspunkt der Ungeregeltheit entspricht die neuerlich vorgeschlagene Verdeutschung der „turbulenten Strömung" in „Flechtströmung" wesentlich schlechter.

2) Vgl. hierfür: F. M. Exner, Dynamische Meteorologie. Leipzig und Berlin 1917. S. 115.

1) Gelegentlich vorkommende Verdeutschungen hierfür sind: „Schichtenströmung", auch „Bandströmung".

welcher herunter Turbulenz herrscht, oder bei welcher Geschwindigkeit die eine Form in die andere übergeht, umschlägt. Die Feststellung erfolgt am zweckmäßigsten durch Widerstandsmessungen, bzw. Bestimmung des Druckabfalls längs einer gegebenen Meßstrecke. Denn jede der beiden Strömungsformen besitzt ihr eigenes Widerstandsgesetz: Für Röhren von kreisförmigem Querschnitt gilt bei laminarer Strömung das bekannte Poiseuillesche Gesetz, nach dem der Widerstand mit der ersten Potenz der Geschwindigkeit wächst; bei turbulenter Strömung und glatter Wandung wächst er ziemlich genau mit der 1,75 ten Potenz und bei rauher Wandung und hohen Geschwindigkeiten mit dem Quadrat der Geschwindigkeit. Außerdem tritt beim Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung (ohne Änderung der Geschwindigkeit!) eine sehr wesentliche Erhöhung des Widerstandes auf das 1½fache, unter Umständen aber auch auf das 4fache und darüber auf.

1. Die Untersuchungen von Hagen (1).

Ein beträchtliches Verdienst um die Förderung unserer Kenntnisse über die Strömungsverhältnisse in Röhren und Kanälen kommt dem Berliner Geh. Oberbaurat G. Hagen zu. Er hat nicht nur einen wesentlichen Teil des Poiseuilleschen Gesetzes bereits vor diesem experimentell aufgestellt, sondern auch — mehr als 30 Jahre vor Reynolds — mit ganz den gleichen Methoden, die dieser später benutzte, die, wie man wohl sagen muß, ersten systematischen[1]) Feststellungen über unser Problem gemacht. Daß er in beiden Fällen verhältnismäßig selten genannt wird, liegt daran, daß er seine schönen experimentellen Ergebnisse nicht völlig hat ausschöpfen können, da ihm der richtige leitende theoretische Gedanke fehlte. Im Gegensatz zu den meisten anderen Darstellungen trägt M. Brillouin in seinen Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz den Hagenschen Verdiensten immerhin ausführlich, wenn auch nicht vollständig sachlich, Rechnung.

Hagen hatte sich die Aufgabe gestellt, den von den damaligen Hydraulikern vernachlässigten Temperatureinfluß auf den Widerstand bzw. die Fördermenge des Wassers bei gegebenem Druck festzustellen. Er arbeitete mit drei Messingrohren von 1,4, 2,0 und 3,0 mm l. W. und im Temperaturintervall 3^0 bis 67^0. Eine tabellarische Zusammenstellung seiner Resultate in der Weise, daß immer eine Reihe einem bestimmten Druck entsprach (konstantes Niveau im Vorratstrog), zeigte ihm die auffallende Tatsache, daß bei steigender Temperatur (und konstantem Druck) die Durchflußgeschwindigkeit zunächst zunahm bis zu einem Maximum, dann sank bis zu einem Minimum und dann wieder anstieg. Noch deutlicher sichtbar wurde dies bei graphischer Auftragung, die nach dem Hagenschen Original in Fig. 1 wiedergegeben ist. Abszissen sind die Temperaturen, Ordinaten die mittleren Durchflußgeschwindigkeiten. Zu jeder Kurve gehört eine bestimmte konstante Druckhöhe. Die drei Rohre sind verschieden gekennzeichnet, die Kurven des engsten sind ausgezogen, die des mittleren gestrichelt und die des weitesten punktiert. Maximum und Minimum verschiebt sich bei jedem Rohr mit abnehmendem Druck, d. h. kleineren Geschwindigkeiten, nach rechts, d. h. nach höheren Temperaturen[1]). Hagen selbst hat bereits ausführlich versucht, eine gesetzmäßige Verknüpfung der unter den verschiedenen Versuchsbedingungen auftretenden Maxima sowohl wie Minima aufzufinden, bzw. ein gemeinsames Gesetz für sie aufzustellen. Und zwar müssen wir hier unterscheiden zwischen einer rein empirischen gesetzmäßigen Zusammenfassung seiner Beobachtungen und einem kühnen Versuch zu einer theoretischen Lösung des Turbulenzproblems. Mit dem ersteren ist Hagen sachlich schon außerordentlich nahe an das hingekommen, was wir heute „Reynoldssche Zahl" heißen, eine Tatsache, die ich in den neueren Darstellungen bisher nirgends richtig gewürdigt fand, wie auch die Fachgenossen zu Lebzeiten Hagens daraus keinen Nutzen zu ziehen wußten.

Zunächst stellt Hagen nach der in Fig. 1 gegebenen graphischen Darstellung eine Beziehung auf zwischen den Maxima (und Minima) der Geschwindigkeit und den zugehörigen Druckhöhen h und findet für sie:

$$h_{\max} = \text{Const.}\,\frac{l}{a}\cdot\bar{u}^2_{\max}, \qquad (1)$$

für die Minima eine entsprechende Gleichung mit einem anderen Wert der Konstanten. Hierbei bedeutet l die Länge, a den inneren Halbmesser des Rohres und $\bar{u}$ die über den Querschnitt des Rohres gemittelte Geschwindigkeit. Diese Beziehung ist völlig im Einklang mit dem unten mitzuteilenden Reynoldsschen Gesetz, das wir mit μ = Zähigkeit und ϱ = Dichte der Flüssigkeit schreiben können:

$$\bar{u}_{\max} = \text{Const.}\,\frac{\mu}{a\varrho}, \qquad (2)$$

wie folgendermaßen leicht zu beweisen ist.

1) Die Existenz zweier Strömungsformen war schon früher bekannt. So nennt z. B. v. Mises in seiner „Technischen Hydromechanik" Bd. I hierfür Poncelet und St. Venant.

1) Das Wesentliche hierbei ist, wie wir weiter unten sehen werden: nach kleineren Zähigkeiten des Wassers.

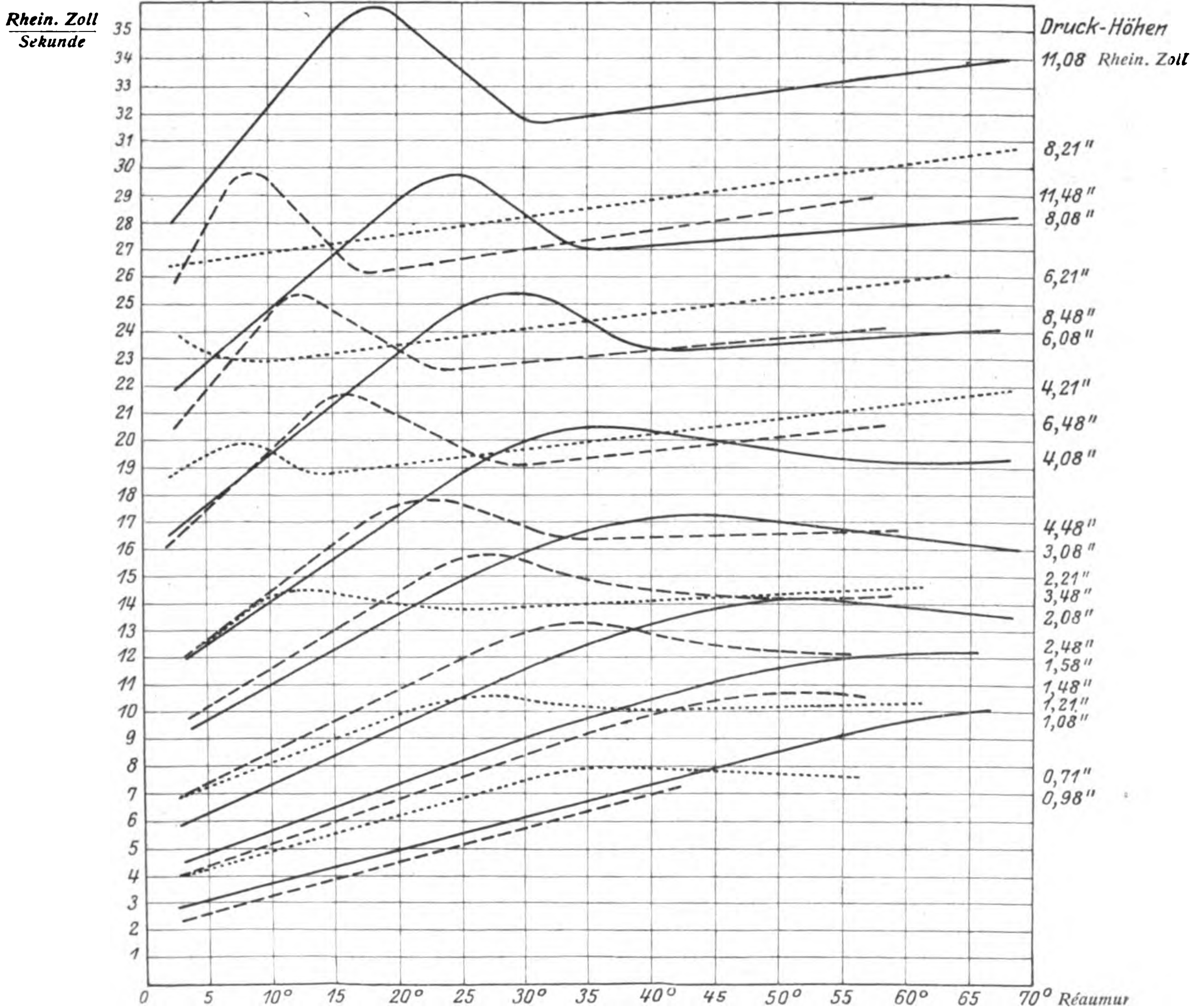


Fig. 1.

Nach dem für den ersten ansteigenden Kurvenast gültigen Poiseuilleschen Gesetz ist

$$h = \text{Const.}\,\frac{\mu \cdot \bar{u} \cdot l}{a^2}, \tag{3}$$

also:

$$h_{max} = \text{Const.}\,\frac{\mu \cdot \bar{u}_{max} \cdot l}{a^2}. \tag{4}$$

Dies eingesetzt in (1) gibt:

$$\frac{\bar{u}_{max} \cdot a}{\mu} = \text{Const.}, \tag{5}$$

was dem Reynoldsschen Gesetz im Wesentlichen entspricht. Bloß die Dichte ϱ tritt nicht auf, da sie in Hagens Versuchen praktisch konstant war.

Ebenso kommt Hagen durch Prüfung der Beziehung zwischen $\bar{u}_{max}$ und der Temperatur, bzw. der nur temperaturabhängigen Größe μ, direkt zu dem gleichen Gesetz:

$$\frac{\mu}{\bar{u}_{max}} = \text{Const.}\,a. \tag{6}$$

Allerdings fügt er hier nach den Beobachtungen noch eine kleine additive Konstante hinzu.

Abgesehen von diesen quantitativen formalen Feststellungen war sich Hagen über den physikalischen Grund für die jeweils in einem bestimmten Temperaturbereich auftretende Widerstandserhöhung völlig im Klaren. Durch Beobachtung des Ausflußstrahls bemerkte er, daß sein Verhalten sich beim Ausspritzen aus der Röhre regelmäßig änderte. Bei den tieferen Temperaturen stand er völlig ruhig, mit dem Aussehen eines festen Glasstabes. Bei stärkerer Erwärmung traten sehr auffallende starke Schwan-

kungen auf, die bei weitergehender Erwärmung zwar allmählich abnahmen, aber auch bei den höchsten Temperaturen nicht völlig verschwanden. Gleichzeitig stellte Hagen fest, daß die besonders starken Schwankungen stets auf dem abfallenden Ast der Kurve auftraten. Aus diesen Beobachtungen schließt er, daß die Widerstandserhöhung im Zusammenhang steht mit der Ausbildung von „inneren Bewegungen und Wirbeln", die einen wesentlich höheren Energieaufwand bedingen, als der einfachen Translation des Wassers parallel zur Röhrenachse entspricht. Er machte sich diese Tatsache dadurch deutlich sichtbar, daß er bei besonderen Versuchen mit Glasröhren zugleich mit dem Wasser Sägespäne durchtreiben ließ. Bei geringen Drucken schritten diese nur in der Achsrichtung fort, während sie bei starkem Drucke von einer Seite zur andern geschleudert wurden und oft in wirbelnde Bewegung kamen. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang eine Bemerkung Hagens über die Auslösung der Turbulenz. Er sagt nämlich, daß sie „durch jede kleinste Unregelmäßigkeit der Röhrenwand, oder vielleicht auch schon durch das Eintreten in die Röhre veranlaßt wird". Gerade diese beiden Möglichkeiten spielen in der weiteren Entwicklung der Turbulenztheorie eine wesentliche Rolle. Einer speziellen Diskussion Hagens für das Zustandekommen von Maximum und Minimum wird man sich heute nicht mehr anschließen.

Schließlich gibt Hagen noch auf knappen zwei Seiten eine quantitative Theorie für das Eintreten der Turbulenz, die zwar unrichtig, aber wegen ihrer Originalität und als historisch erster Versuch hier noch kurz skizziert sei: Die mittlere Geschwindigkeit steigt mit der ersten Potenz der Druckhöhe. Für die Geschwindigkeit in der Rohrachse nimmt Hagen den aus der (reibungslosen) Torricellischen Formel folgenden Betrag an, der mit der $^1/_2$ ten Potenz der Druckhöhe steigt. Wenn beide Geschwindigkeiten gleich werden und damit die die Turbulenz verhindernde „Spannung" verschwindet, soll die Turbulenz auftreten. Er kommt so zu einer kritischen Geschwindigkeit (bzw. Temperatur), die für seine mittlere Röhre merkwürdigerweise gut, für die beiden anderen aber wesentlich schlechter stimmt.

Wenn man von diesem und manchen anderen theoretischen Irrwegen absieht, so bleibt doch die in wesentlichen Punkten richtige empirische Ausdeutung seiner vorzüglichen Versuche. Wie gut diese Versuche tatsächlich waren, erkennt man am besten aus einer Darstellung seiner Ergebnisse in der heute üblichen Form der kritischen „Reynoldsschen Zahlen" $R = \frac{\bar{u} \cdot a}{\nu}$ (ν = kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit). In der folgenden Tabelle sind für die drei Rohre zu den Maxima und Minima der Hagenschen Kurven die zugehörigen R-Werte angegeben, jeweils geordnet nach fallenden Drucken.

Tabelle I.

	Max.	Min.
Rohr I. $a = 0{,}1407$ cm	1253 1194 1140 1043 1017 969	1480 1360 1332 1505
Rohr II. $a = 0{,}2015$ cm	1138 1053 1032 998 970 947 1044	1295 1272 1302 1168 1246
Rohr III. $a = 0{,}298$ cm	1062 925 970	1255 1214 1207
	$\bar{R}_{max} = 1049$	$\bar{R}_{min} = 1303$
.	$\bar{R}_{max,\,min} = 1176.$	

Nach den neuesten Untersuchungen fällt der Umschlag etwa auf den Wert $R = 1160$, der nach seiner besonderen, später genauer anzugebenden Definition etwa dem Hagenschen Maximum (oder einem etwas höheren Wert) entspricht. Sonach ist die Übereinstimmung eine ganz vorzügliche in Anbetracht dessen, daß Hagen seine Kurven und besonders seine Maxima mehr oder weniger interpolieren mußte.

2. Die Arbeiten von Reynolds, Barnes, Coker, Clement und Ekman.

a) Das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz. Obwohl es sich bei den hier zu behandelnden Fragen wesentlich um theoretische Überlegungen handelt, so müssen sie doch hier im experimentellen Teil berücksichtigt werden, da das Ähnlichkeitsgesetz zur Einordnung der experimentellen Tatsachen von ungeheurer Wichtigkeit ist und seine Benutzung bei der Darstellung der im folgenden wiederzugebenden experimentellen Ergebnisse die höchstmögliche Sparsamkeit an Raum usw. bedeutet.

Reynolds (2) geht von folgender Überlegung aus: Die wesentliche Verschiedenheit der laminaren Strömung, wie sie in engen Röhren und bei kleinen Geschwindigkeiten auftritt, von der turbulenten in weiten Röhren und bei

großen Geschwindigkeiten scheint zunächst für eine Abhängigkeit der Strömung von den absoluten Größen der Länge, Geschwindigkeit usw. zu sprechen. Das kann jedoch nicht richtig sein; denn in den hydrodynamischen Gleichungen spielen diese Absolutwerte keine Rolle. Das, was auf Grund der Experimente als Abhängigkeit von Absolutwerten erscheint, muß also in Wirklichkeit Abhängigkeit von Relativwerten sein. Es handelt sich bloß noch darum, die richtigen Bezugsgrößen zu finden. Nun hatte Reynolds aber[1]) beobachtet, daß bei höheren Temperaturen die Neigung zur Turbulenz wesentlich stärker wurde. Gleichzeitig wußte er, daß die „kinematische Zähigkeit" $\nu = \frac{\mu}{\varrho}$, der Quotient aus Zähigkeit und Dichte, sehr stark mit der Temperatur sich ändert (und zwar mit steigender Temperatur abnimmt). Also hing die Neigung zur Turbulenz ab von der Röhrenweite, der Geschwindigkeit und $\frac{\mu}{\varrho}$ der Flüssigkeit. Da aber $\frac{\mu}{\varrho}$ die Dimension von Länge mal Geschwindigkeit hat, so war hierin augenscheinlich der Standard gefunden und der Betrag der „Dimensionslosen" $\frac{\bar{u} \cdot a}{\nu}$ der für das Auftreten der Turbulenz maßgebende Ausdruck.

Zum gleichen Ausdruck kommt dann Reynolds auch noch durch folgende eigentliche „Ähnlichkeitsbetrachtung" der hydrodynamischen Bewegungsgleichung[2])[3]). Der — nicht direkt ausgesprochene — Leitgedanke ist der, daß bei geometrischer Ähnlichkeit der Begrenzungen in allen Fällen dann Turbulenz einsetzt, wenn auch die Strömung geometrisch ähnlich ist. Wann dies aber der Fall ist, zeigt uns unmittelbar die Differentialgleichung. Ähnliche Strömung ist in zwei Fällen dann vorhanden, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeit (bzw. Geschwindigkeitskomponente) zu einer Standardgeschwindigkeit, etwa der mittleren Geschwindigkeit, für jeden Punkt im Fall I gleich ist dem entsprechenden Verhältnis für den entsprechenden Punkt im Fall II. Daß heißt: Die Lösungen der Differentialgleichung müssen in beiden Fällen identisch sein, wenn man statt der Koordinaten und Geschwindigkeiten die genannten „Dimensionslosen" einführt. Zu dieser Identität der Lösungen ist aber nötig, daß auch die Differentialgleichungen der beiden Fälle bis auf einen in allen Gliedern gleichen Faktor übereinstimmen. Macht man nun z. B. in der Differentialgleichung für die x-Achse:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu}{\varrho}\Delta u \tag{7}$$

die Geschwindigkeiten und Koordinaten in der angegebenen Weise dimensionslos, so tritt z. B. im Glied $u\frac{\partial u}{\partial x}$ als einem Vertreter der Trägheitsglieder ein konstanter Faktor heraus: $\frac{\bar{u}^2}{a}$, im Reibungsglied $\frac{\mu}{\varrho}\Delta u$ noch der Faktor $\frac{\bar{u}}{a^2}$. Damit die Lösungen in den Dimensionslosen identisch werden, muß also sein:

$$\frac{\bar{u}_1^2}{a_1} : \frac{\bar{u}_2^2}{a_2} = \left(\frac{\bar{u}_1}{a_1^2} \cdot \frac{\mu_1}{\varrho_1}\right) : \left(\frac{\bar{u}_2}{a_2^2} \cdot \frac{\mu_2}{\varrho_2}\right) \tag{8}$$

oder:

$$\frac{\bar{u}_1 \cdot a_1}{\nu_1} = \frac{\bar{u}_2 \cdot a_2}{\nu_2} \tag{9}$$

oder:

$$\frac{\bar{u} \cdot a}{\nu} = \text{Const}, \tag{10}$$

in Übereinstimmung mit dem oben bereits gewonnenen Resultat, als Bedingung für die sogenannte „mechanische Ähnlichkeit"[1]) und demnach nach dem Reynoldsschen Gedanken auch als Bedingung für den Eintritt der Turbulenz. Man nennt:

$$\frac{\bar{u} \cdot a}{\nu} = R \tag{11}$$

die „Reynoldssche Zahl" und den Wert, bei dem der Umschlag eintritt, die „kritische Reynoldssche" Zahl R_K.

Hier sei noch auf eine interessante gastheoretische Deutung der Reynoldsschen Zahl aufmerksam gemacht, die kürzlich v. Kármán (3) gegeben hat. Sie liefert an Stelle des obigen Ausdrucks die Dimensionslose:

$$R' = \frac{\bar{u}}{c} \cdot \frac{a}{\lambda}, \tag{12}$$

worin c die Molekulargeschwindigkeit und λ die mittlere Weglänge bedeutet.

1) Augenscheinlich ohne Kenntnis der Hagenschen Versuche.

2) Diese entspricht inhaltlich weitgehend der — auch sicher von Reynolds nicht gekannten — 10 Jahre älteren Helmholtzschen Ähnlichkeitsbetrachtung, die jedoch keine Anwendung auf das vorliegende Problem gefunden hatte.

3) Die im folgenden gegebene Darstellung weicht von der sehr knappen Reynoldsschen Darstellung einigermaßen ab.

1) Durch Einführung weiterer Dimensionslosen für die übrigen Variablen ergeben sich mit den anderen Gliedern weitere Beziehungen für den Fall der mechanischen Ähnlichkeit, die uns jedoch augenblicklich nicht beschäftigen.

b) Die Bestimmung der „oberen kritischen Zahl" durch Reynolds, Barnes und Coker und Ekman. Zur Prüfung des Ergebnisses seiner theoretischen Betrachtungen wandte Reynolds zwei verschiedene Beobachtungsmethoden an. Das Nächstliegende war, die bei Strömung einer homogenen Flüssigkeit auch in einem durchsichtigen Glasrohr unsichtbaren Wirbel durch Beimengung einer fein verteilten Substanz sichtbar zu machen. Außerdem kamen Widerstandsmessungen in Frage. Denn die allgemeine Ansicht über den Strömungszustand im Bereich hoher Geschwindigkeiten, d. h. des quadratischen Widerstandsgesetzes, ging bereits dahin, daß hier Wirbelbewegungen vorliegen. Wenn der Übergang vom Poiseuilleschen zum quadratischen Gesetz mit dem Auftreten von Wirbeln zusammenhing, so mußten also auch Widerstandsmessungen zur Bestimmung der kritischen Zahl sich eignen. Dabei war Reynolds vor seinen Versuchen noch nicht ganz sicher, daß beides tatsächlich zusammenfällt[1]), vielmehr setzte er gerade auch die Beantwortung dieser Frage auf sein Versuchsprogramm.

Die Versuchsanordnung zur Sichtbarmachung der Wirbelbildung war folgende (vgl. Fig. 2):

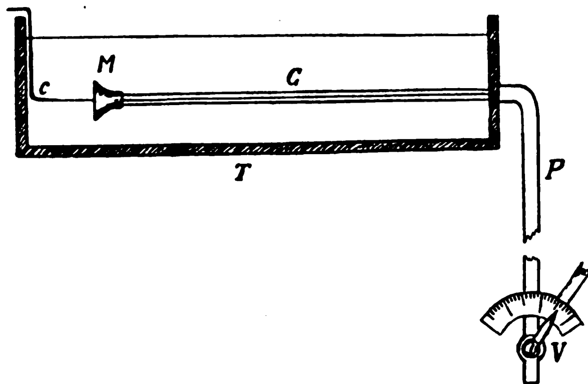


Fig. 2.

Ein Trog T, 183 cm lang, 46 cm hoch und 46 cm breit, die zwei Längswände aus Glas. Darin ein Glasrohr G von 2,7 cm l. W., das an der Einlauföffnung ein glattes, lackiertes trompetenförmiges Holzmundstück M trug, wobei besondere Sorgfalt auf völlig glatten Übergang in das Rohr verwandt wurde. Das andere Ende mündete durch ein Loch in der schmalen Seitenwand in ein Eisenrohr P von 5 cm l. W. Daran ein Hahn V zum Regeln der Durchflußgeschwindigkeit. Vor dem Mundstück, axial gerichtet, das Ende eines feineren Röhrchens c (1,9 cm l. W.), durch das, aus einer hochgestellten Flasche kommend, Farbstofflösung der Strömung mitgeteilt wurde, der Zufluß durch einen besonderen Hahn zu regeln. Zur Bestimmung der Durchflußmenge diente ein Schwimmer, der die Spiegelhöhe auf $^1/_5$ mm abzulesen gestattete. Thermometer an verschiedenen Stellen im Trog.

Vor Beginn des Versuchs wurde das Wasser nach Füllung des Trogs erst einmal vier Stunden stehen gelassen, um sich völlig zu beruhigen. Dann wurde bei langsamem Zufluß der Farbflüssigkeit der Hahn V ganz vorsichtig allmählich geöffnet. Dabei floß ein feiner gefärbter, scharf begrenzter Strahl längs der Achse des Glasrohres, die ungestörte Laminarströmung anzeigend. Dies blieb auch bei immer weiter gesteigerter Geschwindigkeit so, bis auf einmal, etwa 60 cm vom Ende des Glasrohres entfernt, sich der Strahl verbreiterte und für den Rest des Rohres die Farbe den ganzen Querschnitt erfüllte. Genauere Beobachtung, insbesondere bei kurzem Funkenlicht, zeigte als nähere Einzelheiten des Vorgangs am Anfang der Störung leichte Wellen, dann deutliche diskrete Wirbel. Beim Zurückgehen der Geschwindigkeit stellte sich wieder Laminarströmung ein.

Nachdem hiermit das Auftreten der Turbulenz bei einer ganz bestimmten Geschwindigkeit erwiesen war, ging Reynolds an die quantitative Prüfung seines Gesetzes. Dazu dienten außer dem genannten noch zwei andere Rohre von 1,5 und 0,8 cm l. W. Außerdem wurde zur Variation von ν mit verschiedenen Temperaturen gearbeitet, sowohl mit Kühlung durch Eis, als auch durch Erhitzung mit Dampf. Das letztere wurde nur in einigen wenigen Fällen ausgeführt, da sich zeigte, daß hier stets störende Strömungen im Trog auftraten, auch nach stundenlanger Beruhigung.

Zur Illustration dessen, wie gut diese ersten Versuche bereits das Reynoldssche Gesetz bestätigten, seien die Ergebnisse mit dem weitesten Rohr ($a = 1{,}34$ cm) in der folgenden Tabelle angegeben: Die erste Spalte enthält die Nummer des Versuchs, die zweite die Temperatur des Wassers, die dritte die mittlere Geschwindigkeit im Querschnitt, die vierte die kinematische Zähigkeit (nach heutigen besten Werten eingesetzt) und die fünfte die kritische Zahl.

Ziemlich ähnlich liegen und ungefähr die gleiche Streuung zeigen auch die Versuchsreihen

1) Wie oben mitgeteilt, war durch die Hagenschen Versuche dies bereits sichergestellt. Die Unkenntnis dieser Versuche bei Reynolds zeigt die Bemerkung: „Although it had been definitely pointed out that eddies would explain resistance as the square of the velocity, it did not appear that any definite experimental evidence of the existence of eddies in parallel tubes had been obtained, and much less was there any evidence as to whether the birth of eddies was simultaneous with the change in the law of resistance".

Tabelle II.

Nr.	t (°C)	a (cm)	$\nu \cdot 10^3$	R_K
1	8,3	62,7	13,8	6080
2	21	43,25	9,8	5910
3	15	53,74	11,4	6320
4	12	62,7	12,4	6775
5	13	58,78	12,1	6510
6	13	56,14	12,1	6230
7	13	58,78	12,1	6510
8	5	69,67	15,18	6160
9	5	72,35	15,18	6390
10	10	60,38	13,07	6210
11	11	58,7	12,9	6090
			Mittelwert:	6290

mit den beiden anderen Rohren. Als Mittelwert aus allen Versuchen ergibt sich $R_K = 6410$[1]).

Gewisse Beobachtungen schienen Reynolds darauf hinzudeuten, daß bei größeren Störungen die Laminarströmung schon bei kleineren Reynoldsschen Zahlen instabil sein könnte als bei kleineren Störungen. Er wagt dies jedoch nicht sicher zu behaupten, da die Beobachtungsmethode nicht gestattete, festzustellen, ob die bei kleineren R durch ein in das Rohr eingebrachtes Hindernis hervorgerufenen Wirbel nicht wieder abklangen. Jedenfalls aber gewann er den Eindruck, daß irgendwelche Störungen, sei es im Trog oder im Rohr, die Voraussetzung für den Umschlag der Strömung bildeten.

In einer weiter unten noch zu besprechenden Arbeit sprechen Coker und Clement (4) auch gelegentlich über Versuche, die sie mit der gleichen Methode wie Reynolds, jedoch mit ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln (Trog erschütterungsfrei auf Stein gelagert, tagelanges Stehenlassen des Wassers vor dem Versuch) ausführten und bei denen sie zu höheren Werten der kritischen Zahl wie Reynolds kamen. Sie sprechen auch — bestimmter als Reynolds — von einer Erniedrigung der kritischen Zahl durch Störungen und im Hinblick auf beides von einem „weiten Bereich der kritischen Zahl".

In gleicher Richtung liegt eine größere Arbeit von Barnes und Coker (5). Sie benutzen als Indikator für das Einsetzen der Turbulenz nicht Sichtbarmachung der Wirbel, sondern die Tatsache, daß der Wärmeübergang gegenüber der laminaren Strömung bei Turbulenz kräftig erhöht wird. Ähnlich wie bei Reynolds war wieder ein (Messing-)Rohr in einen Vorratstrog eingesetzt. Außerhalb des Trogs war das Meßrohr (1,95 cm l. W.) durch einen längeren weiteren Zylinder geführt, durch den heißes Wasser zirkulierte, dessen Temperatur in weiten Grenzen reguliert werden konnte. Hinter diesem Heizkörper war an das Meßrohr ein Glasrohr angeschlossen, das, axial gelagert, ein Quecksilberthermometer enthielt. An diesem Thermometer machte sich nun der Umschlag von laminarer in turbulente Strömung außerordentlich deutlich geltend. Solange laminare Strömung vorhanden ist, beschränkt sich die Erwärmung des strömenden Wassers durch die geheizte Wand auf die wandnahen Schichten, so daß das Thermometer nur eine geringe Erhöhung gegenüber der Temperatur des Vorratstrogs zeigt. Sobald jedoch Turbulenz einsetzt und damit das Wärmeleitvermögen konvektiv sehr stark erhöht wird, steigt auch das Thermometer plötzlich ganz stark an. Zu Messungen bei hohen Temperaturen wurde das Vorratswasser durch Dampf auf 90° geheizt und dann stehen gelassen. Wegen der sehr großen Ausmaße des Trogs (6 m hoch, 7,5 m² Querschnitt) dauerte die Abkühlung über eine Woche, während deren nun in dem ganzen Temperaturbereich gemessen werden konnte.

Bei normalen (Raum-)Temperaturen wurden mit dieser Methode und dem Farbstrahl bisweilen kritische Zahlen erreicht, die weit über den Reynoldsschen Wert hinausgingen; einmal erfolgte der Umschlag bei der höchstmöglichen Geschwindigkeit überhaupt erst durch scharfe Erschütterung. Die Höchstwerte sind nicht direkt angegeben, scheinen aber bei etwa $R_K = 18000$ gelegen zu haben. Noch höher kamen sie mit einem weiteren Rohr von 5,41 cm l. W. (etwa $R_K = 25000$), während ein engeres von 1,05 cm l. W. nur den Reynoldsschen Wert lieferte. Diesen scheinbaren Widerspruch mit dem Reynoldsschen Gesetz suchen Barnes und Coker damit zu erklären, daß bei weiteren Rohren die störenden Wandeinflüsse zurückträten. Da gelegentlich auch umgekehrte Beobachtungen vorkommen, wird man den Grund besser in kleinen Verschiedenheiten am Einlauf zu suchen haben.

Auch die Versuche mit verschiedenen Temperaturen fielen insofern nicht sehr befriedigend aus, als die kritischen Zahlen bei den hohen Temperaturen (85°) ungefähr nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ des Wertes bei 15° betrugen. Jedoch sehen Barnes und Coker mit Recht hierin kein Bedenken gegen das Reynoldssche Gesetz, da es unter anderen Versuchsbedingungen (s. unter c) in diesem Punkte gute Bestätigung fand.

Als letzte Arbeit aus diesem Kreis der „Arbeiten mit kleinsten Störungen" ist zu nennen eine Arbeit von Ekman (6), die annähernd 30 Jahre nach Reynolds an der oben beschriebenen Reynoldsschen Originalapparatur

1) Bei Reynolds selbst ist eine etwas anders definierte Konstante benutzt: $B_s = \frac{P}{2a \cdot n}$, worin P von Poiseuille stammende Zahlwerte sind, die proportional der Zähigkeit sind. Aus B_s erhält man R_K als $R_K = \frac{10^4}{B_s \cdot 0{,}01783}$.

in Manchester ausgeführt wurde. Ekman verwendete besondere Sorgfalt auf die Beschaffenheit und Befestigung des Mundstücks, auf störungsfreien Ausfluß der Farblösung, die Identität ihres spezifischen Gewichtes mit Wasser usw. Auf diese Weise kommt er zu außerordentlich hohen kritischen Zahlen, etwa wie Barnes und Coker, im Maximum $R_K = 22000$. Hieraus folgert er bestimmt, daß es keine ausgesprochene kritische Geschwindigkeit bzw. Zahl gibt, daß diese vielmehr mit Abnahme der Störungen dauernd zunimmt[1]).

Es ist von Interesse, den allmählichen Wandel der Anschauungen über die Art der Turbulenzentstehung im Laufe der behandelten Untersuchungen festzustellen. Reynolds hatte erwartet, von einer „kritischen Zahl" ab ein allmähliches stetiges Anwachsen der Wirbelung zu finden. Statt dessen fand er den außerordentlich plötzlichen Umschlag, der ihm die Existenz einer hohen Labilität bewies. Jedoch sah er seine Voraussagen über eine „kritische Zahl" insofern gut bestätigt, als bei Vermeidung von Störungen, wie sie insbesondere bei höheren Temperaturen auftraten, die kritische Zahl sich gut konstant erwies (s. Tabelle II), die für ihn also die Bedeutung einer „oberen Grenze" der Laminarströmung annahm. Die genannten späteren Arbeiten zeigten jedoch bald, daß die Folgerung von Reynolds augenscheinlich nicht richtig war, daß vielmehr durch weiter gesteigerte Vorsichtsmaßnahmen, d. h. Vermeidung von Störungen, wie sie bei Reynolds noch vorlagen, diese „obere kritische Zahl" weiter und weiter gesteigert werden konnte, damit also eigentlich die Bedeutung einer festen Zahl verlor.

Dies hatte Reynolds wegen der auch von ihm schon beobachteten Erniedrigung der kritischen Zahl durch Störungen zu einem gewissen Grade auch schon selbst gefühlt. Da ihn jedoch die weitere theoretische Behandlung des Gegenstandes (s. unter II.) in seinem ersten Ergebnis bestärkt und wieder einen Festwert der kritischen Zahl ergeben hatte, so mußte nach seiner Ansicht eine zweite, tatsächliche „untere" kritische Zahl bestehen, dadurch charakterisiert, daß unterhalb ihres Wertes vorhandene Wirbel allmählich abklingen, oberhalb jedoch anwachsen und zur Turbulenz führen.

c) Die Bestimmung der „unteren kritischen Zahl" durch Reynolds, Barnes, Coker und Clement. Zu der experimentellen Bestimmung dieser unteren kritischen Zahl mußte das Versuchswasser mit einem möglichst hohen Grad von Störungen in das Versuchsrohr eingeleitet werden. Dadurch verbot sich die bisher benutzte Methode von selbst. An ihre Stelle trat die Messung des Widerstandes, entsprechend Reynolds' Vermutung, daß der Übergang zwischen den beiden Strömungsformen mit der Änderung des Widerstandsgesetzes zusammenfiele. Dies lag jetzt um so näher, als die obere kritische Zahl weit oberhalb dieses Punktes lag.

Die genügende Durchwirbelung war dadurch gegeben, daß das Versuchswasser unmittelbar der Wasserleitung entnommen wurde, deren Druck das Wasser durch die Meßrohre trieb. Die beiden zu den Versuchen verwendeten Rohre waren gewöhnliche Bleirohre mit schön glänzender Innenfläche und gut konstantem Durchmesser; l. W. 6,35 und 12,7 mm. Die Länge betrug bei jedem 5 m. Davon diente der größte Teil, etwa $^2/_3$, als „Beruhigungsstrecke", um den vorhandenen mitgebrachten Wirbeln Gelegenheit zum Abklingen zu geben, das letzte Drittel (1,524 m) als Meßstrecke. Von den Enden der Meßstrecke (an den Anbohrungen des Rohres wurde der Grat sorgfältig entfernt) führten Schläuche zu einem U-Rohr-Manometer, an dem der Druckabfall längs der Meßstrecke mit einem Spezialkathetometer abgelesen wurde. Als Manometerflüssigkeit diente für kleine Drucke Schwefelkohlenstoff, für größere Quecksilber.

Die Versuche ergaben folgendes: Solange die Geschwindigkeiten klein waren, stellte sich die Flüssigkeit im Manometer völlig ruhig ein. Bei steigender Geschwindigkeit kam dann plötzlich ein Punkt, an dem die Flüssigkeit im Manometer anfing, hin und her zu hüpfen und das vorsichtigste Weiteröffnen des Hahnes den Spiegel sofort weit aus dem Gesichtsfeld des Mikroskops hinausschnellen ließ, das Anzeichen einer plötzlichen starken Erhöhung des Widerstands. Als kritischen Punkt wählte Reynolds nicht den Beginn der Schwankungen, sondern den etwas höher liegenden Punkt der Widerstandsänderung, der durch graphische Darstellung der Geschwindigkeiten als Funktion des Druckabfalles scharf hervortrat. Zum gleichen Zweck benutzte Reynolds auch schon die seitdem in der Hydro- und Aërodynamik mehr und mehr in Gebrauch gekommene logarithmische Darstellung (Fig. 3), die den besonderen Vorteil bietet, aus der Neigung der Geraden sofort den Geschwindigkeitsexponenten des Widerstandes entnehmen zu können. Fig. 3 zeigt den Verlauf der Messungen für beide Rohre. C ist der kritische Punkt. Er ergibt sich (nach unserer Definition) für Rohr 5 (l. W. = 6,35 mm) bei 8 °C zu $R_K = 1003$, für Rohr 4 (l.W. = 12,7 mm)

1) Während Reynolds selbst auf Grund seiner Messungen noch von einer bestimmten kritischen Geschwindigkeit spricht, lauteten die Feststellungen von Barnes und Coker schon ganz in diesem Ekmanschen Sinne.

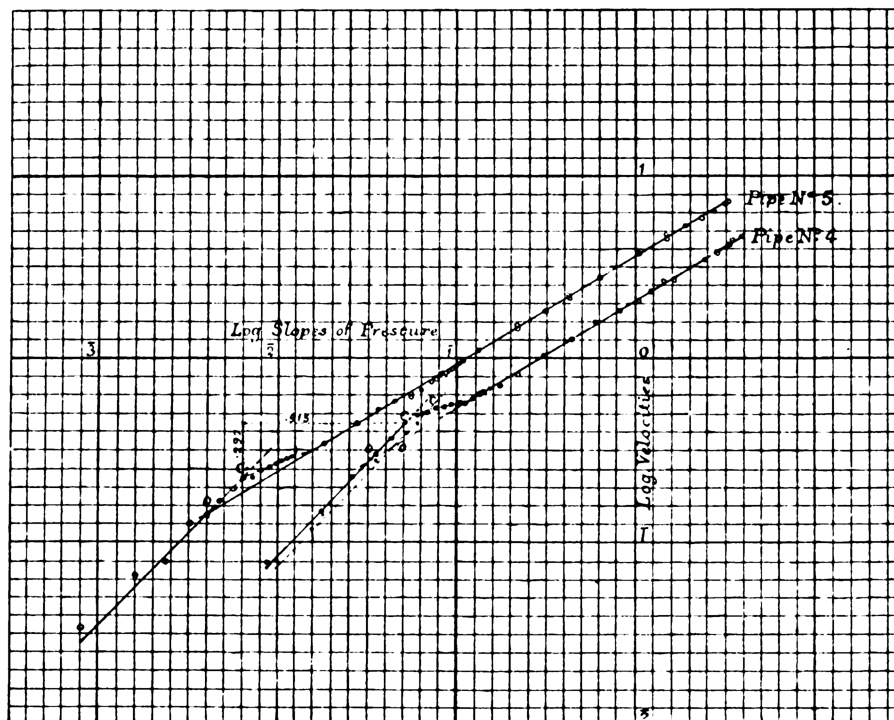


Fig. 3.

bei 9° C zu 1030 und bei 5° C zu 1064. Alles in allem jedenfalls eine recht gute Bestätigung des Reynoldsschen Gesetzes, mindestens betreffs der Durchmesserverschiedenheit.

Trotzdem erschien es weiterhin noch wünschenswert, das Reynoldssche Ähnlichkeitsgesetz vor allem noch auf seine Zuverlässigkeit betreffs der Zähigkeit zu prüfen. Dieser Aufgabe galt eine Untersuchung von Coker und Clement (4), die mit Wasser im Bereich von 4 bis 50° C arbeiteten. Leider sind die sehr sorgfältigen Messungen insofern für den eigentlichen Zweck nicht recht auszunutzen, als sich die Verfasser bewußt darauf beschränkten, nur das rein laminare Gebiet und das völlig turbulente Gebiet zu messen, also nicht, wie Reynolds, den Punkt feststellten, wo die Laminarströmung endigte. Der höchste gemessene Laminarwert liegt bei $R = 1875$, der niedrigste turbulente bei $R = 3885$, der „kritische" also wohl in der Gegend von 2000 und damit annähernd beim doppelten Wert von Reynolds. Das kann nicht wundernehmen. Denn während Reynolds zur Feststellung der unteren kritischen Zahl mit gutem Bedacht insofern sauber definierte Bedingungen schuf, als er durch unmittelbare Entnahme aus der Wasserleitung, Führung um eine Ecke usw. für stärkste Störungen sorgte, ist dies hier nicht geschehen, so daß man also mangels definierter Bedingungen natürlich auch nicht zu einheitlichen Werten gelangen konnte. An Stelle der von Reynolds benutzten physikalisch wohl definierten kritischen Zahl setzen nun Coker und Clement, wie dies gelegentlich auch in späteren Arbeiten geschah, als kritische Zahl den Punkt, in dem sich die (logarithmische) Laminar- und Turbulenzlinie schneiden (Punkt O in Fig. 3) und finden für diesen bei ihren verschiedenen Temperaturen das Ähnlichkeitsgesetz gut bestätigt. Das besagt aber lediglich, daß für beide Bereiche das Ähnlichkeitsgesetz gilt, sagt aber nichts aus über die „kritische Zahl". Dies folgt sehr einfach daraus, daß diese bei 1000 liegt, der betreffende Schnittpunkt aber bei 600.

In ihrer späteren thermischen Untersuchung (s. o.) führten dann Barnes und Coker (5) auch Bestimmungen der unteren kritischen Zahl aus, die sich methodisch in bezug auf starke Anfangsstörungen wieder an Reynolds anlehnten. Das Wasser wurde unmittelbar der Leitung entnommen und in Spiralen durch einen elektrisch geheizten Trog geführt, ehe es in die Meßstrecke kam, jetzt natürlich stark durchwirbelt. Der Erfolg der von 6° bis 40° reichenden Messungen war insofern sehr schön, als sich Reynolds' Werte bis auf wenige Prozent, teilweise noch besser, ergaben, ohne daß bei Temperaturerhöhung eine systematische Abweichung sich herausstellte (s. die folgende Ta-

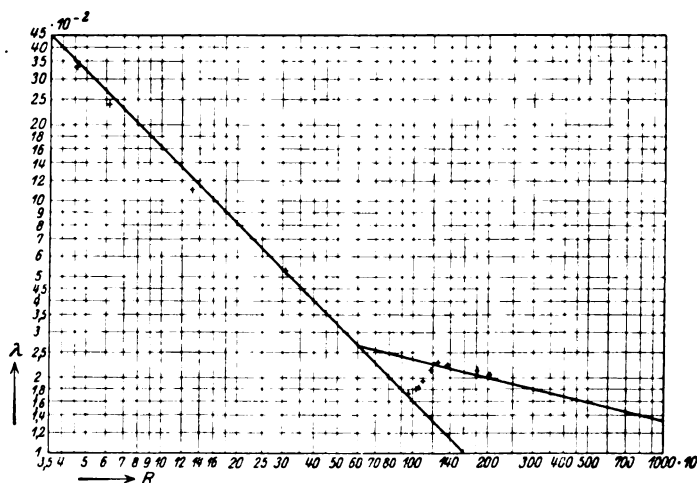


Fig. 4.

belle). Damit war die Bestätigung auch auf die Zähigkeit ausgedehnt.

Tabelle III.

Temp. °C	6	6	17,4	18.1	40.5
R_K	951	990	990	1018	963

3. Weitere Untersuchungen durch Druckmessung an Flüssigkeiten und Gasen.

Während in den bisher genannten Arbeiten stets Wasser als Versuchsflüssigkeit benutzt war, wurde in einer weiteren Anzahl von Untersuchungen die Prüfung des Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetzes betr. der kritischen Zahl neben Wasser auch auf andere Flüssigkeiten und Gase ausgedehnt, auf die es ja auf Grund seiner Voraussetzungen gleichermaßen anwendbar sein mußte.

In erster Linie ist hier zu nennen eine ausgedehnte Untersuchung von Ruckes (7) über die Turbulenzerscheinungen bei Preßluft in Kapillaren aus Glas und auch solchen aus Metall. Hier interessieren uns zunächst die Versuche mit Glaskapillaren; auf die Metallkapillarenversuche wird unten noch zurückzukommen sein. Die Glasröhren hatten lichte Weiten von 0,123 mm bis 2,0 mm und Längen von 0,163 m bis 15,3 m. Die Versuche wurden bei kleinen Drucken mit einem Gasometer ausgeführt, bei großen (bis gegen 200 Atm.) mit einer Kompressoranlage. Der Kompressor arbeitete zunächst auf ein großes Reservoir, an das sich ein kleiner Behälter (eine Art Preßluftflasche) anschloß, dessen Kopf eine Stopfbüchse aus Rotguß trug, in welche die Kapillaren eingekittet waren. Von einer Beruhigung der Vorratsluft konnte natürlich so keine Rede sein, vielmehr wurde die Luft mehrfach um Ecken geführt, so daß die Versuchsverhältnisse mit denen in Parallele zu setzen sind, die Reynolds bei Bestimmung der unteren kritischen Zahl benutzte. Dem entsprechen auch die Ergebnisse, die eine vorzügliche Bestätigung des Reynoldsschen Gesetzes auch für Luft darstellen. Die erhaltenen kritischen Zahlen liegen zwischen 1002 und 1200. Fig. 4 zeigt den Verlauf einer Versuchsreihe der Kapillare 0,123 mm l. W. und 1,055 m Länge. Dabei ist die Auftragung in einer neuerdings üblichen, von Ruckes selbst noch nicht gebrauchten Weise erfolgt (s. u. S. 580): Widerstandskoeffizient λ als Funktion von R. Die Gerade mit 45° Neigung stellt das Poiseuillesche Gesetz dar, die andere das turbulente Gesetz. Man sieht bei den kleinen R-Werten sehr gute Übereinstimmung mit dem Poiseuilleschen Gesetz, dann deutlich ausgeprägt den kritischen Punkt und den Übergang zur Turbulenz.

Stanton und Pannell (8) führten mit Luft und Wasser Widerstandsbestimmungen in Messingröhren von 0,36 bis 1,255 cm Halbmesser aus und erhielten als kritische Zahlen Werte von 1070 bis 1125. Bei dem engsten Rohr bemerkten sie eine Tendenz, bis zu höheren Werten die Laminarströmung aufrecht zu erhalten.

Kohlrausch (9) arbeitete ebenfalls mit Luft und Messingröhren von 0,38 bis 1,79 cm l. W. und erhielt als kritische Zahl durchschnittlich $R_K = 1040$.

Neuerdings untersuchte Wildhagen (10) hochverdichtete Luft in Glaskapillaren von 0,02860 bis 0,06220 cm l.W. Bei den zwei weitesten (0,05665 und 0,06220 cm l. W.) erhielt er Werte für R_K zwischen 940 und 1350, für die engeren abweichend hiervon niedrigere Werte, was weiter unten noch zu diskutieren sein wird.

Untersuchungen über eine größere Reihe von organischen Flüssigkeiten liegen in ausgedehntem

Maße vor in einem großen Arbeitskomplex von Sorkau (11) und Ugarte (12), in denen ebenfalls wesentlich niedrigere kritische Zahlen auftreten. Auch sie werden zusammen mit ihrer später durch den Referenten erfolgten Aufklärung weiter unten besprochen werden.

Schließlich seien als letzte in diesem Kreis noch Messungen von Saph und Schoder (13) genannt, die in anderem Zusammenhang von größerer Bedeutung geworden sind. Sie sind mit Wasser und Messingrohren von 0,2722 bis 1,60 cm l. W. ausgeführt und ergeben kritische Zahlen zwischen 1000 und 1400.

4. Bestimmungen der kritischen Zahl mit anderen Methoden.

Die Änderung des Widerstandes beim Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung hängt eng zusammen mit einer gleichzeitig eintretenden Änderung der Geschwindigkeitsverteilung längs eines Durchmessers des Rohres, wobei im Falle der Turbulenz unter Geschwindigkeit an einer Stelle der zeitliche Mittelwert der Axialkomponente der Strömung verstanden werden soll.

Die Untersuchungen der Hydrauliker über die Geschwindigkeitsverteilung in offenen Läufen (bei turbulenter Strömung) reichen bis ins 17. Jahrhundert zurück, während solche in Röhren erst Ende des letzten Jahrhunderts ausgeführt wurden. Hierbei ergab sich nun bei turbulenter Strömung eine Geschwindigkeitsverteilung, die wesentlich von der durch die Hagenbachsche Theorie der Laminarströmung gegebenen abwich, insofern als die Verteilung der Geschwindigkeit über den Querschnitt wesentlich gleichförmiger sich herausstellte. Sonach besteht auch die Möglichkeit, den Eintritt der Turbulenz und damit die kritische Zahl durch die entsprechende Veränderung in dem Bilde der Geschwindigkeitsverteilung festzustellen.

Das theoretische Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung für die Laminarströmung lautet:

$$u = u_{\max}\left(1 - \left(\frac{r'}{r}\right)^2\right). \qquad (13)$$

Hierin bedeutet u die Geschwindigkeit an einem beliebigen Punkt des Durchmessers, $u_{\max}$ die Geschwindigkeit in der Achse, r den Rohrhalbmesser und r' den Abstand des Meßpunktes von der Achse. Die Geschwindigkeitsverteilung ist also eine Parabel mit dem Scheitel auf der Rohrachse. Durch Integration der Geschwindigkeiten über den Querschnitt erhält man als sekundliches Durchflußvolumen

$$Q = u_{\max} \cdot \frac{\pi r^2}{2} \qquad (14)$$

und die mittlere Geschwindigkeit im Querschnitt F zu:

$$\bar{u} = \frac{Q}{F} = \frac{1}{2}\, u_{\max}. \qquad (15)$$

Eine direkte, wirklich befriedigende Prüfung dieser Gesetzmäßigkeiten durch den Versuch in Form einer experimentellen Aufnahme der Geschwindigkeitsverteilung oder wenigstens der Maximalgeschwindigkeit scheint erst in neuerer Zeit zum erstenmal durch Stanton und Pannell (8) ausgeführt worden zu sein und hat eine gute Bestätigung für die letzte Beziehung ergeben. Indirekt war die Bestätigung schon lange durch die vorzügliche Bewährung des Poiseuilleschen Widerstandsgesetzes gegeben. Die Messung der lokalen Geschwindigkeit erfolgt stets durch Einführung eines sogenannten Staurohres, d. i. ein feines Röhrchen, das mit seiner Öffnung dem Strom entgegengestellt den Gesamtdruck, d. h. Staudruck plus statischen Druck $\left(p + \frac{\varrho u^2}{2}\right)$ mißt und an den einen Schenkel eines Manometers geführt wird, dessen anderer Schenkel mit einer Anbohrung der Wand im gleichen Querschnitt, wie die Öffnung des Staurohres, in Verbindung steht und lediglich den statischen Druck p aufnimmt. Die Einstellung des Manometers liefert dann als Differenz den sogenannten Staudruck $\frac{\varrho u^2}{2}$ und damit bei bekannter Dichte ϱ die gesuchte Geschwindigkeit u. Statt an einer Bohrung in der Wand kann man bei anderen Staugeräten (nach Prandtl u. a.) den statischen Druck auch an seitlichen Bohrungen des Staurohres selbst abnehmen.

Die älteren Versuche, aus der Änderung der Geschwindigkeitsverteilung die kritische Zahl festzustellen, sind insofern mangelhaft, als der Übergang dabei nicht aus der stationären völlig ausgebildeten laminaren Strömung heraus erfolgte, sondern aus einer durch zu kurze Rohrlänge bedingten veränderten Verteilung (s. darüber Näheres unter 6.), die selbst schon der turbulenten bis zu einem gewissen Grade ähnlich ist, wodurch die Feststellung der kritischen Zahl erschwert wird.

An erster Stelle ist zu nennen eine Arbeit von Morrow (14) mit einem Glasrohr von 5,088 cm l. W. und Wasser als Versuchsflüssigkeit. Die Messungen erstrecken sich von $\bar{u} = 1{,}435$ bis 8,075 cm/sec. Daß sie sich nicht glänzend für unseren Zweck eignen, sieht man aus folgender aus seinen Messungen zusammengestellten Tabelle:

Tabelle IV.

$\bar{u}$ =	1,435	2,196	2,995	4,100	5,373	8,075
$\frac{u_{\max}}{\bar{u}}$ =	1,695	1,625	1,613	1,568	1,43	1,33

Auch bei der kleinsten Geschwindigkeit ist $\frac{u_{max}}{\bar{u}} = 2$ nicht vorhanden, nimmt vielmehr von 1,695 an dauernd ab. Trotzdem kann man mit einigem guten Willen Morrow folgen, wenn er aus einer geschickt gewählten graphischen Darstellung die kritische Zahl etwa bei 4 cm/sec, d. h. bei $R_K \sim 967$ feststellt.

Noch weniger geeignet sind Messungen von Fry und Tyndall (15) mit Luft und einem Rohr von 5 cm l. W., da es, im ganzen nur 45 cm lang, die Meßstelle bei ungefähr 30 cm, d. h. nur 6 Durchmesser vom Einlauf entfernt, trug. Die Verfasser selbst vermuten aus den Geschwindigkeitsverteilungen eine teilweise Turbulenz bereits bei $u = 22$ cm/sec, völlige bei 76 cm/sec, d. h. bei $R_K = 373$ bzw. 1290. Nach unseren eigenen späteren Feststellungen über die Abhängigkeit der kritischen Zahl von der „Anlauflänge" möchten wir bezweifeln, ob Fry und Tyndall auch bei 1300 überhaupt schon Turbulenz an der Meßstelle hatten und nicht vielmehr eine modifizierte laminare Verteilung wegen zu geringer Rohrlänge.

Gegenüber den zuletzt genannten Arbeiten erscheinen erstmals die Messungen von Kohlrausch (9) mit Luft einwandfrei. Kohlrausch hatte bis zu der Stelle, an der er die Geschwindigkeitsverteilung mit einem Staurohr aufnahm, einen Abstand von 50 bis 100 Halbmessern vom Einlauf. Seine Verteilungskurven für ein Glasrohr von 1,49 cm innerem Halbmesser lassen demgemäß auch die ungefähre Lage der kritischen Zahl dadurch deutlich erkennen, daß beim Übergang von $\bar{u} = 101$ cm/sec auf 140 cm/sec statt der gestreckten parabolischen Verteilung eine ausgesprochene Nivellierung eintritt mit verstärktem Abfall am Rand. Danach lag die kritische Zahl zwischen 940 und 1300.

Sehr schön sieht man den Übergang zwischen turbulenter und laminarer Strömung an Messungen von Stanton und Pannell (8) mit Luft und Wasser an einem Messingrohr von 0,36 cm Halbmesser. Sie bestimmten in einem sehr großen Bereich den Quotienten $\frac{\bar{u}}{u_{max}}$. Bei $R = 2000$ setzt ein plötzlicher starker Abfall des Quotienten von etwa 0,7 auf den der Laminarströmung entsprechenden Wert (s. oben!) von 0,5 ein.

Neben den bisher behandelten optischen, mechanischen und thermischen Methoden zur Feststellung der kritischen Zahl ist schließlich noch eine elektrische zu nennen: Dowling (16) setzte den Luftstrom einem radioaktiven Präparat aus, wodurch er ionisiert wird. An einem stromabwärts gelegenen Punkt wurde dann die Leitfähigkeit bestimmt. Da der Betrag der Rekombination wesentlich von dem Grad der konvektiven Durchmischung abhängt, so macht sich das Einsetzen der Turbulenz durch eine plötzliche starke Änderung des Ausschlags am Meßinstrument geltend.

In gleicher Weise eignen sich nach einer mir kürzlich durch Herrn Professor Coehn in Göttingen gemachten Mitteilung die Strömungsströme in Kapillaren vorzüglich zur Feststellung der kritischen Zahl. Diese Strömungsströme zeigen auch den Eintritt der Turbulenz durch kräftigen Anstieg an, und zwar erhielten die Herren Coehn und Reichardt auf diese Weise in ihrer Versuchsanordnung als kritische Zahl $R_K = 1260$.

5. Das Widerstandsgesetz der Röhrenströmung nach dem Ähnlichkeitsprinzip.

Ähnliche Betrachtungen, wie sie im Abschnitt 2a) zur Aufstellung des Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetzes geführt haben, liefern auch eine allgemeine Aussage über die Form des Widerstandsgesetzes. Zu diesem Zweck betrachten wir jetzt noch besonders das das Druckgefälle enthaltende Glied in der Navier-Stokesschen Differentialgleichung (1. Glied der rechten Seite in Gl. (7)): $\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}$. Wir machen auch hierin wieder Druck und Länge durch Division mit Standardwerten dimensionslos. Als Längenbezugsmaß gelte wieder der Halbmesser a, als Druckmaß der Druck p an einer beliebig festgestellten Stelle. Dadurch erscheint als konstanter Faktor in diesem Glied $\frac{p}{\varrho \cdot a}$.

Für zwei ähnliche Strömungen ergibt sich dann, ganz wie unter 2a durch Kombination mit dem Faktor des Trägheitsgliedes für zwei entsprechende Punkte:

$$\frac{p_1}{\varrho_1 a_1} : \frac{\bar{u}_1^2}{a_1} = \frac{p_2}{\varrho_2 a_2} : \frac{\bar{u}_2^2}{a_2} \qquad (16)$$

oder

$$p = \text{Const}\, \varrho \bar{u}^2, \qquad (17)$$

wo Const = einer reinen, dimensionslosen Zahl ist. Wir fragen jetzt nach dem Druckunterschied zwischen zwei Querschnitten der beiden durchströmten Rohre im Falle ähnlicher Strömungen, bzw. nach dem Druckgefälle (pro Längeneinheit). Die entsprechenden Stellen der Rohre seien mit 1 und 1′ für das eine, mit 2 und 2′ für das andere bezeichnet. Nach Gl. (16) gilt:

$$\frac{p_1}{\varrho_1 u_1^2} = \frac{p_2}{\varrho_2 u_2^2} \qquad (18)$$

und

$$\frac{p_1'}{\varrho_1 \bar{u}_1^2} = \frac{p_2'}{\varrho_2 \bar{u}_2^2}. \tag{19}$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man für die Druckdifferenz zwischen entsprechenden Punkten:

$$\frac{p_1 - p_1'}{\varrho_1 \bar{u}_1^2} = \frac{p_2 - p_2'}{\varrho_2 \bar{u}_2^2}. \tag{20}$$

Ist l_1 bzw. l_2 die Entfernung zwischen den betrachteten entsprechenden Querschnitten, so gilt wegen der Ähnlichkeit:

$$\frac{a_1}{l_1} = \frac{a_2}{l_2}. \tag{21}$$

Multipliziert man hiermit die letzte Gleichung, so folgt für das Druckgefälle längs des Rohres $\Delta p / l$ (pro Längeneinheit):

$$\frac{(\Delta p)_1}{\varrho_1 \bar{u}_1^2} \cdot \frac{a_1}{l_1} = \frac{(\Delta p)_2}{\varrho_2 \bar{u}_2^2} \cdot \frac{a_2}{l_2} \tag{22}$$

oder, da wir (wegen des unendlich lang gedachten Rohres) das gleiche Resultat für eine beliebige Ausgangsstelle erhalten würden, für beliebige Stellen:

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \frac{\varrho \bar{u}^2}{a}, \tag{23}$$

wo C für ähnliche Strömungen, d. h. bei festem R eine Konstante ist. Bei Änderungen von R ändert sich auch C, das also eine Funktion von R ist; also allgemein:

$$\frac{\Delta p}{l} = f(R) \cdot \frac{\varrho \bar{u}^2}{a}. \tag{24}$$

Über die Art dieser Funktion sagt die Ähnlichkeitsbetrachtung nichts aus. Sie ist also theoretisch oder experimentell besonders zu ermitteln.

Da es in der Hydraulik üblich ist, $\frac{\varrho \bar{u}^2}{2} = q$ als Staudruck zu bezeichnen, so wollen wir schließlich unser Widerstandsgesetz schreiben:

$$\frac{\Delta p}{l} = \lambda \cdot \frac{\varrho \bar{u}^2}{2a}, \tag{25}$$

wo $\lambda = f(R)$.

Das gleiche Resultat erhält man auch, ohne auf die Differentialgleichung zurückzugehen, durch einfache Dimensionsbetrachtung. Voraussetzung dabei ist, daß durch Dichte, Zähigkeit, Geschwindigkeit und Halbmesser das Druckgefälle bestimmt sein soll, daß also außer diesen Größen keine anderen mehr in das Widerstandsgesetz eingehen. Außerdem setzen wir zunächst voraus, daß die Abhängigkeit von diesen Größen sich durch einfache Potenzen soll ausdrücken lassen.

Dann ist also:

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \mu^m \varrho^n a^p \bar{u}^q, \tag{26}$$

wo C eine reine Zahl sei. Die Dimension der linken Seite ist $m \cdot l^{-2} \cdot t^{-2}$; $[\mu] = \frac{m}{l \cdot t}$; $[\varrho] = \frac{m}{l^3}$; $[a] = l$; $[\bar{u}] = \frac{l}{t}$.

Aus Dimensionsgründen muß also sein:

$$\left.\begin{aligned} m + n &= 1 \\ m + 3n - p - q &= 2 \\ m + q &= 2 \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} m &= 1 - n \\ p &= n - 2 \\ q &= 1 + n \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wobei n noch unbekannt ist.

Setzen wir jetzt vorübergehend willkürlich $n = 1$, so erhalten wir $m = 0$, $p = -1$, $q = 2$, oder $\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \frac{\varrho \bar{u}^2}{a}$ als eine in den Dimensionen richtige Gleichung. Um das vollständige Gesetz zu erhalten, müssen wir jedoch auf Gleichung (26) zurückgehen. Setzen wir hierin rechts $\varrho \frac{\bar{u}^2}{2}$ als Faktor heraus, so lautet sie:

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \varrho \frac{\bar{u}^2}{2} \cdot \mu^{(1-n)} \cdot \varrho^{(n-1)} \cdot a^{(n-1)} \cdot \bar{u}^{(n-1)} \tag{29}$$

oder mit $(n - 1) = \alpha$:

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \varrho \frac{\bar{u}^2}{a} \cdot R^{\alpha}. \tag{30}$$

Lassen wir jetzt nachträglich die gemachte Voraussetzung eines einfachen Potenzgesetzes fallen, so wird

$$\frac{\Delta p}{l} = \varrho \frac{\bar{u}^2}{a} \cdot f(R), \tag{31}$$

identisch mit dem oben aus der Differentialgleichung abgeleiteten Gesetz.

Eine andere „dimensionslose“ Form des Gesetzes erhält man, wenn man vorübergehend $m = 1$ setzt.

Dann ergibt sich entsprechend:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{\mu \cdot \bar{u}}{a^2} \cdot F(R). \tag{32}$$

$m = 1$ gibt $n = 0$, d. h. Unabhängigkeit des Widerstandes von der Dichte oder völliges Zurücktreten des Trägheitswiderstandes gegen den Zähigkeitseinfluß und

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \frac{\mu \cdot \bar{u}}{a^2}, \tag{33}$$

d. h. bis auf den unbestimmt bleibenden Faktor C das Poiseuillesche Gesetz.

Umgekehrt gibt $n = 1$ $m = 0$, d. h. alleiniges Einwirken der Trägheit und

$$\frac{\Delta p}{l} = C \cdot \frac{\varrho \bar{u}^2}{a} \tag{34}$$

oder die Form des Widerstandsgesetzes, die sehr großen Geschwindigkeiten entspricht.

Der außerordentliche Vorzug des Gesetzes (25) mit dem dimensionslosen Beiwert $\lambda = f(R)$ ist die völlige Unabhängigkeit desselben von dem benutzten Maßsystem und die Beherrschung des experimentellen Befundes (mit beliebiger Veränderung von Abmessungen, Geschwindigkeiten, Flüssigkeiten) durch eine einzige Kurve für

$$\lambda = \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{2a}{\varrho \bar{u}^2} \text{ als } F(R). \tag{25'}$$

Diese Darstellungsweise ist infolgedessen heute durchweg üblich. Zum leichten Erkennen einfacher Potenzbeziehungen wird außerdem meistens die Darstellung von $\lg \lambda$ als $F(\lg R)$ gewählt, bzw. λ- und R-Werte auf logarithmischem Koordinatenpapier aufgetragen.

Durch Einführung von λ erhält das Poiseuillesche Gesetz eine besonders einfache Form. Man erhält:

$$\lambda_{Pois} = \frac{8 \mu \bar{u} l}{a^2 \cdot l} \cdot \frac{2a}{\varrho \bar{u}^2} = \frac{16 \cdot \mu}{a u \cdot \varrho} = \frac{16}{R} \tag{35}$$

oder in logarithmischer Darstellung eine unter 45° verlaufende Gerade (vgl. Fig. 4).

Die Aufstellung des Widerstandsgesetzes für Flüssigkeiten in der hier betrachteten Form scheint zuerst von Rayleigh (17) geschehen zu sein; etwas anders findet es sich schon bei Reynolds. Besonders für die Röhrenströmung ist es neuerdings ausführlich behandelt worden von Blasius (18).

6. Das laminare Widerstandsgesetz in der Anlaufstrecke und seine Bedeutung für die Bestimmung der kritischen Zahl.

Wenn eine Flüssigkeit durch eine Röhre unter einem bestimmten Druck ausfließt, der durch Höhe und spezifisches Gewicht der Flüssigkeit im Vorratstrog gegeben ist, so wird neben der Reibungsarbeit in der Röhre auch noch ein Betrag an Arbeit geleistet, der der kinetischen Energie der ausfließenden Flüssigkeit entspricht. Nur wenn dieser Betrag klein gegen den ersten ist, gilt mit genügender Annäherung das Poiseuillesche Gesetz, sofern man es nämlich auf den gesamten Druckabfall vom Trog bis zur Ausflußstelle bezieht. Bezieht man den Druckabfall auf zwei Meßstellen, die genügend weit vom Einlauf entfernt sind, so gilt das Gesetz völlig genau.

Je länger und enger das Rohr und je kleiner die Geschwindigkeit, desto mehr tritt der Beschleunigungsanteil des Druckabfalls gegenüber dem Reibungsanteil zurück und desto besser gilt für den genannten Druckabfall vom Trog bis zum Röhrenende das Poiseuillesche Gesetz. Entsprechende Beobachtungen hat schon Poiseuille selbst gemacht, indem er feststellte, daß unterhalb einer gewissen, vom Durchmesser abhängigen Länge sein Gesetz die Gültigkeit verlor. Den richtigen Grund hierfür erkannte jedoch erst Hagenbach (19), der auch die für die Beschleunigung entfallende „Korrektur der lebendigen Kraft“ bereits richtig angab. Mit ihr lautet das vollständige Gesetz:

$$\Delta p = 8 \frac{\mu \bar{u} l}{a^2} + 2 \frac{\varrho \bar{u}^2}{2}. \tag{36}$$

Dieser Korrektur liegt zugrunde die oben durch Gleichung (13) angegebene parabolische Geschwindigkeitsverteilung. Diese ist jedoch keineswegs sofort beim Eintritt in das Rohr vorhanden. Vielmehr herrscht dort — bei geeigneter Abrundung des Einlaufstückes zur Vermeidung von Kontraktion, bei sehr kleinen R-Werten auch ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaßregel — annähernd konstante Geschwindigkeit über den ganzen Querschnitt (vgl. hierzu Schiller, diese Zeitschr. **26**, 65, 1925, Fig. 1). Dann beginnt nach Prandtls Grenzschichttheorie die Reibung von der Wand her eine verzögernde Wirkung auf die wandnahen Schichten auszuüben und diese Wirkung allmählich weiter und weiter nach der Mitte zu auszudehnen. Gleichzeitig wirkt aber auch das Druckgefälle beschleunigend auf den der Wandreibung weniger unterliegenden Kern, so daß dort die Geschwindigkeit allmählich anwächst. Unter dem Zusammenwirken beider Einflüsse bildet sich schließlich das parabolische Profil der Poiseuilleschen Strömung. Dieser Endzustand wird streng erst asymptotisch im Unendlichen erreicht werden. Eine angenäherte Theorie des Vorgangs im Sinne der Prandtlschen Auffassung wurde unter bestimmten Voraussetzungen über das Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht von Schiller (20) durchgeführt. Nach ihr wird die parabolische Verteilung erreicht, wenn der Quotient aus relativer Anlauflänge $\frac{x}{a}$ (x = Abstand vom Einlauf) und Reynoldsscher Zahl R den Wert 0,115 angenommen hat: $\frac{x}{aR} = 0{,}115$. D. h. mit zunehmender Geschwindigkeit bzw. Reynoldsscher Zahl schiebt sich die Stelle der völligen Ausbildung des parabolischen Profils immer weiter hinaus.

Gleichzeitig gestattet die Theorie auch die Berechnung des Druckabfalls für jeden beliebigen Teil der Anlaufstrecke. Der Druckabfall muß ja mit dem Geschwindigkeitsprofil zusammenhängen und sich mit ihm ändern. Wie erheblich die hierdurch bedingten Änderungen des Widerstandes sind, zeigt Fig. 5 an dem Beispiel eines Rohres von 24 mm l. W. Die Meßstrecke lag bei 1 bis 2 m vom Einlauf. Die unter 45° fallende Gerade stellt, wie oben erwähnt, das Poiseuillesche Gesetz dar. Die berechneten und gemessenen Widerstände liegen beträchtlich höher.

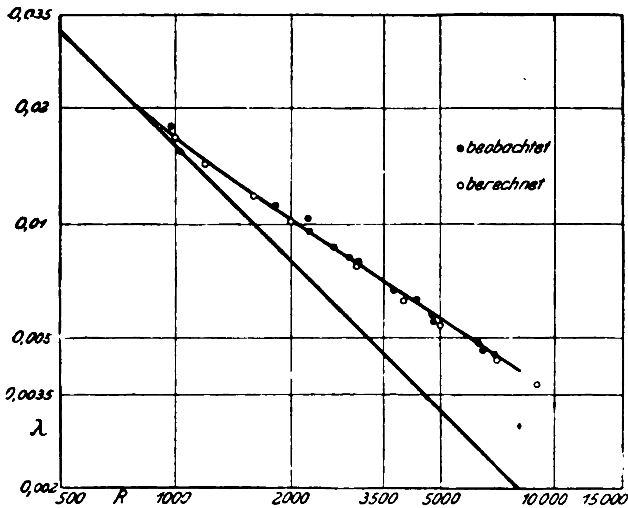


Fig. 5.

Es leuchtet ein, daß die Unkenntnis, bzw. Nichtberücksichtigung dieses Umstandes zu unrichtigen Bestimmungen der kritischen Zahl Anlaß geben kann, sofern man nämlich mit zu kurzen Anlaufstrecken bzw. Rohren arbeitet und den Beginn der Turbulenz identifiziert mit der beginnenden Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz, sei es nach Geschwindigkeitsverteilung oder Druckabfall. Hierunter leiden z. B. die Verteilungsmessungen von Morrow (14) und besonders von Fry und Tyndall (15).

Besonders verwirrend haben hier die zahlreichen Arbeiten von Sorkau (11), auch Ugarte (12) gewirkt. Sie arbeiteten mit verhältnismäßig kurzen Glaskapillaren und führten mit Wasser und vielen organischen Flüssigkeiten sorgfältige Messungen aus. Wegen der kurzen Rohrlänge bekamen sie schon bei verhältnismäßig niedrigen R-Werten merkliche Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz und wurden auf diese Weise zur Annahme sehr niedriger kritischer Zahlen geführt (z. B. Sorkau in einem Fall $R_K = 224$). Außerdem machte sich das wirkliche Einsetzen der Turbulenz weiterhin durch starke Änderung im Widerstand geltend; das wurde dann als Beginn eines neuen, zweiten Turbulenzstadiums gedeutet. Durch Schiller und Kirsten (21) wurde jedoch auf Grund obiger Theorie quantitativ die Identität des „1. Turbulenzstadiums" mit der laminaren Anlaufströmung nachgewiesen.

An dieser Stelle sei noch auf eine auffallende Erscheinung hingewiesen, daß nämlich u. U. das Einsetzen der Turbulenz sich durch erhebliche Verminderung des Druckabfalles geltend machen kann. Anzeichen hierfür hat Schiller in den Sorkauschen Arbeiten festgestellt und später selbst weiter noch messend verfolgt (22), wobei Druckabfälle nicht nur kleiner als der Anlaufströmung entsprechend, sondern sogar kleiner als der Poiseuillesche Abfall gefunden wurden. Die Erklärung hierfür ist folgende: Durch das erstmalige Auftreten von wenigen schwächeren Wirbeln wird die hohe Geschwindigkeit der Kernströmung herabgesetzt, da die Wirbel nivellierend wirken. Das liefert aber einen Druckanstieg, so daß der gesamte gemessene Druckabfall, der im Gleichgewicht steht mit Reibung an der Wand und Impulsänderung, u. U. erheblich verringert wird. Beim weiteren Anwachsen der Wirbel stromab tritt dann die bekannte Widerstandserhöhung des turbulenten Zustands ein.

7. Einfluß von Anfangsstörung und Anlauflänge auf die kritische Zahl.

Die Reynoldssche Ähnlichkeitsbetrachtung über die kritische Zahl ist in zweifacher Beziehung stark idealisierend. Erstens tritt in der Reynoldsschen Zahl nur ein charakteristischer Längenparameter auf, der Rohrhalbmesser. D. h. die Betrachtung gilt streng nur für eine Meßstelle, die unendlich weit vom Einlauf entfernt ist, was natürlich nie erfüllt ist. Zweitens enthält die kritische Zahl keinerlei Angaben über die Störungen, denen die Flüssigkeit vor oder bei ihrem Eintritt in das Rohr unterworfen ist, die „Anfangsstörungen". In bezug auf diesen letzten Punkt hilft sich Reynolds durch Betrachtung zweier Grenzfälle, wie wir oben gesehen. Er betrachtet einmal Flüssigkeit mit möglichst kleiner, zum andern mit möglichst großer Anfangsstörung. Dementsprechend erhält er zwei kritische Zahlen, eine obere und eine untere. Diese Trennung hat sich, besonders in der englischen Literatur, bis auf die neuere Zeit (z. B. die wichtige Arbeit von Stanton und Pannell) aufrecht erhalten. Trotzdem wurde man sich allmählich darüber klar, daß sowohl die obere durch weitergehende Vorsicht noch wesentlich gesteigert werden konnte (Barnes

und Coker, Ekman), als auch bei nicht ganz starken Anfangsstörungen teilweise höhere Werte für die untere kritische Zahl auftraten (z. B. bei Ruckes).

Wenn sonach auch immer noch eine gewisse Lücke zwischen den beiden Gebieten vorhanden war, so lag es doch nahe, sich auf den Standpunkt zu stellen, daß eben die kritische Zahl schlechthin eine stetige Funktion der Anfangsstörung sei. Solche Gedanken finden sich schon früher gelegentlich, besonders in der theoretischen Literatur. Systematisch messend verfolgt wurde die Frage neuerdings durch Schiller (20). In der Nähe des Einlaufs wurde im Trog eine Platte senkrecht zur Rohrachse angebracht, die dem — gut abgerundeten — Einlauf beliebig genähert werden konnte. War die Platte weit entfernt, so war durch den geeignet geformten Einlauf und bei gut beruhigtem Vorratswasser für störungsfreien Einlauf gesorgt. Bei allmählicher Annäherung der Platte wurde diese immer mehr und mehr in das Gebiet der Zuströmung gebracht und durch die entsprechend steigende Geschwindigkeit der Strömung am Ort der Platte wurden an ihr immer stärker werdende Wirbel erzeugt, die mit der Strömung ins Rohr geführt wurden.

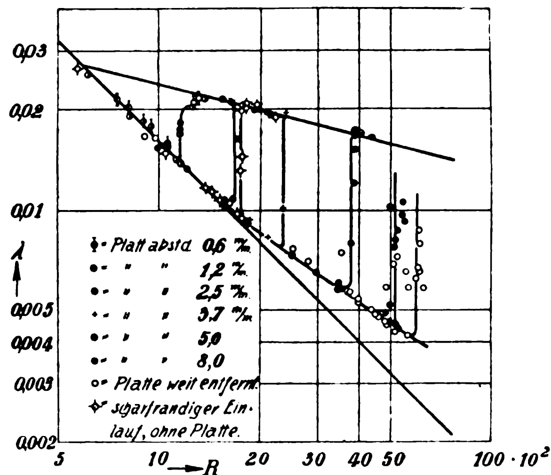


Fig. 6.

Dementsprechend ergaben sich, wie Fig. 6 zeigt, kritische Zahlen, etwa vom Betrag der Reynoldsschen oberen Zahl stufenweise abnehmend bis zur Zahl 1160. Noch weitere Annäherung der Platte senkte die kritische Zahl nicht mehr weiter. Ebenso wurde auch durch Abschirmung eines Segmentes von fast der halben Öffnung durch ein aufgesetztes Blechstück keine tiefere kritische Zahl erhalten. Dieser Wert scheint auch nach weiteren Messungen von Schiller und Kirsten (22), (23) ziemlich genau die untere Grenze anzugeben. Jedenfalls dürfte sie nicht unter 1100 liegen.

Für die einwandfreie Festlegung dieses Wertes ist es wesentlich, daß die Meßstrecke genügend weit vom Einlauf entfernt ist (mindestens 100 Halbmesser). Andernfalls können beim Einlauf unterhalb der kritischen Zahl entstehende oder mitgebrachte Wirbel bis zur Meßstrecke u. U. noch nicht völlig abgeklungen sein

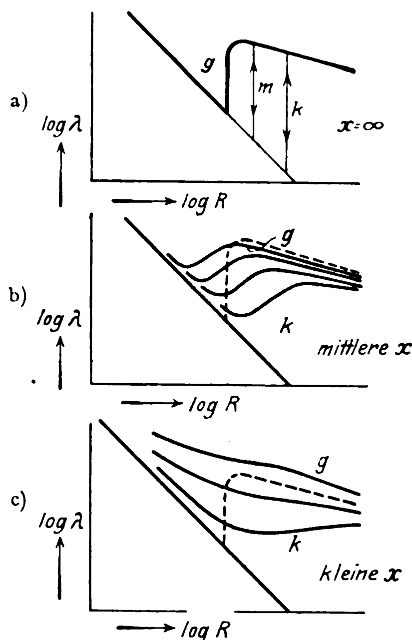


Fig. 7.
g = große, m = mittlere, k = kleine Störungen.

und widerstanderhöhend wirken, während man weiter stromab den genauen Laminarwiderstand erhielte. Wie sich für verschiedene Anlauflängen und verschieden große Anfangsstörungen von diesem Gesichtspunkt aus das Bild verschieben muß, zeigt Fig. 7 in schematischer Darstellung. Außerdem ist natürlich stets noch der laminare Anlaufwiderstand zu berücksichtigen.

Weiterhin erhebt sich die Frage nach der Abhängigkeit der kritischen Zahl von der Anlauflänge, abgesehen von den erwähnten scheinbaren dadurch bedingten Änderungen. Sofern man nicht mit sehr langen Rohren arbeitet, wird man prinzipiell mit einer möglichen Abhängigkeit des R_K von der Dimensionslosen $\frac{x}{a}$ rechnen müssen. Eine dahingehende experimentelle Andeutung findet sich schon bei Reynolds selbst, der angibt, daß die Stelle der Auflösung seines Farbfadens mit zunehmender Geschwindigkeit etwas gegen den Einlauf hin-

rückte, zwar nie näher als bis zu einer Länge von 30 Durchmessern. Auch Blasius (18) erhielt bei sehr kurzer Anlauflänge (25 Durchmesser) eine höhere kritische Zahl (etwa 3000), die er allerdings in Beziehung zu Reynolds' oberer kritischer Zahl setzte, was seiner eigenen Versuchsanordnung nicht entsprach. Andererseits erhielten Barnes und Coker genau die gleiche kritische Zahl am Ende eines 3,6 m langen Rohres und ebenso, als sie es zum Zweck der Prüfung eines Einflusses der Länge halbiert hatten. Und ebenso wendet sich Ekman auf Grund seiner Beobachtungen ausdrücklich gegen die Möglichkeit einer Abhängigkeit von der Länge. Denn er konnte kein Vorrücken der Turbulenzzone gegen den Einlauf hin bei steigender Geschwindigkeit bemerken, ebensowenig wie einen Einfluß des Durchmessers bei gleicher Röhrenlänge, d. h. bei einer Änderung der relativen Anlauflänge im Verhältnis von etwa 3 : 5. Ähnliches gilt übrigens auch für die Reynoldsschen Messungen.

Zum Entscheid über diese Fragen wurden von Schiller und Kirsten (22), (23) ausgedehnte Versuche mit zwei Rohren von 0,3 und 0,6 cm Halbmesser für $\frac{x}{a} = 34$ bis $\frac{x}{a} = 2635$ angestellt. Zur Feststellung der kritischen Zahl an den verschiedenen Meßstellen dienten Messungen des Druckabfalles. Um auch auf hohe kritische Zahlen zu kommen, wurde mit abgerundetem Einlaufstück und teilweise mit weitgehend beruhigtem Vorratswasser gearbeitet. Die Ergebnisse sind zum Teil in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

	$\frac{x}{a}$	R_{Kr}
	178	5300 bis 10000
	227.5	4100 .. 5900
Reihe I.	348	4500 .. 5100
$a = 3$ mm	398	4700 .. 5100
beruhigtes Wasser	830	1100 .. 1300
	1937	1300
	2635	1240
Reihe IV.	34.1	5400
	67.6	4050
$a = 6$ mm	101.2	2800 bis 3300
dauernder Zufluß	581.5	1600 .. 2100
im Trog	1128	1700 .. 1800

Damit dürfte der einwandfreie Beweis erbracht sein, daß bei gegebener Anfangsstörung die kritische Zahl mit zunehmender Anlauflänge systematisch abnimmt. Noch nicht ist allerdings wohl der Beweis erbracht, ob auch bei sehr kleinen Anfangsstörungen stets die untere kritische Zahl 1160 erreicht wird, sofern man sich nur genügend weit vom Einlauf entfernt, ob also in Fig. 7a an Stelle der drei gezeichneten Übergänge nur der niedrigste stehen bleiben müßte. Reihe IV steht dem vielleicht entgegen und läßt für Reihe I vermuten, daß zwischen $\frac{x}{a} = 400$ und 800 vielleicht eine Störungsstelle (leichte Verbiegung oder dergl.) lag.

Die verhältnismäßig große Streuung der Beobachtungswerte ist natürlich bedingt durch den unkontrollierbaren variablen Grad der Anfangsstörung und gibt die Erklärung dafür, daß frühere Beobachter mit spärlicherem Versuchsmaterial zu keiner eindeutigen Einsicht kommen konnten.

Für die dem Einlauf benachbarten Teile des Rohres besteht eine nahe Verwandtschaft mit den Verhältnissen bei einer parallel ihrer Erstreckung angeströmten Platte. Für diese gilt als kritische Zahl $\frac{u \cdot \delta}{\nu}$, d. h. an Stelle des Rohrhalbmessers tritt als charakteristische Länge die Dicke der Prandtlschen Grenzschicht δ, und zwar ergibt sich nach Messungen von van der Hegge Zijnen (24) $\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{Kr} \sim 3000$. Mit Hilfe der oben erwähnten Theorie der laminaren Anlaufströmung kann man nun auch beim Rohr die Grenzschichtdicken berechnen und auf Grund des Versuchsmaterials von Schiller und Kirsten die modifizierten kritischen Zahlen $\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{Kr}$ für die verschiedenen Anlauflängen aufstellen. Mit abnehmender Anlauflänge muß wegen der abnehmenden Grenzschichtdicke dabei der Einfluß des endlichen Rohrhalbmessers mehr und mehr zurücktreten und man also für sehr kleine Anlauflängen den Anschluß dieser kritischen Zahl im Rohr an den Wert der Platte erhalten. Dies konnte Schiller insofern bestätigen, als er auf die genannte Art für $\frac{x}{a} = 0$

$$\left(\frac{u \cdot \delta}{\nu}\right)_{Kr} = 2000 \text{ bis } 4000$$

extrapolieren konnte, in guter Übereinstimmung mit dem von van der Hegge für die Platte gefundenen Wert 3000.

Es liegt nahe, die Entstehung der Turbulenz in Beziehung zu setzen zur Wirbelbildung an umströmten Körpern. Dort ist nämlich Wirbelbildung stets geknüpft an Ablösungserscheinungen und diese wieder an die verzögerte Strömung auf der Rückseite des Körpers (Prandtl). Eine Ablösung kann nun auch an der Rohrwand erfolgen, wenn ein etwa vom Einlauf her-

stammender Wirbel mit entsprechendem Rotationssinn die an und für sich schon verzögerte Strömung in der Grenzschicht weiter verzögert.

Dementsprechend muß auch eine Verzögerung oder Beschleunigung der Strömung im Ganzen schon bei schwach konischen Röhren sich in einer Erniedrigung bzw. Erhöhung der kritischen Zahl geltend machen. Solche Beobachtungen liegen vor von Ekman (6) bei einem Rohr von 142 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 2,53 cm am einen und 2,64 cm am anderen Ende. Die bei verzögerter Strömung gemessenen kritischen Zahlen waren: 21500, 22000, 21000, 19500, d. h. im Mittel 21000; bei beschleunigter Strömung: 24500, 12500, 21500, 19000, 25500, 25500, d. h. im Mittel 24100.

Mit stärkeren Konvergenzwinkeln arbeitete Gibson (25), Er fand bei 15^0 und konvergierender Strömung eine Erhöhung der kritischen Geschwindigkeit auf das 40fache.

Eine Krümmung des Rohres wird leicht zu Ablösungserscheinungen an der konvexen Innenseite Anlaß geben und dadurch das Auftreten von Wirbeln begünstigen. Über einschlägige Versuche s. bei Grindley und Gibson (57) und bei Lechner (26).

8. Wandrauhigkeit und kritische Zahl.

Ebensowenig wie in der Reynoldsschen Zahl eine Angabe über Anlauflänge oder Anfangsstörung enthalten ist, enthält sie eine solche über die Wandbeschaffenheit. Vielmehr macht ihre Ableitung ausdrücklich die Voraussetzung, daß die geometrische Form durch einen Längenparameter bestimmt sein soll. Während man sich hinsichtlich der Anlauflänge dadurch helfen kann, daß man die Meßstelle sehr weit vom Einlauf legt, ist man betreffs der Wandrauhigkeit in schwierigerer Lage. Jedenfalls ist es auf Grund der Reynoldsschen Ableitung von vornherein nicht gesagt, daß die Wandrauhigkeit die kritische Zahl nicht wesentlich beeinflussen kann. Auf Grund der Ergebnisse des letzten Abschnitts über den Einfluß der Anfangsstörung wird man jedoch erwarten können, daß jedenfalls solange diese bestimmend für den Wert der kritischen Zahl sein wird, als sie größer ist als die durch Wandrauhigkeit bedingten Störungen. Die größte überhaupt vorhandene Störung legt die kritische Zahl fest. Da es ferner durch Hervorrufen allergrößter Störungen am Einlauf sich bei glatten Rohren als unmöglich erwies, mit der kritischen Zahl unter 1160 herunter zu gelangen, so erscheint dies auch bei verhältnismäßig starken Wandrauhigkeiten unwahrscheinlich.

Bis vor nicht allzu langer Zeit war man hierüber jedoch anderer Ansicht, wie an Hand der Literatur zu sehen ist. Maßgebend hierfür scheinen vor allem Versuche von Ruckes (7) an Metallkapillaren gewesen zu sein, von denen eine Versuchsreihe in Fig. 8 (in die neuere Darstellungsform umgerechnet) wiedergegeben ist.

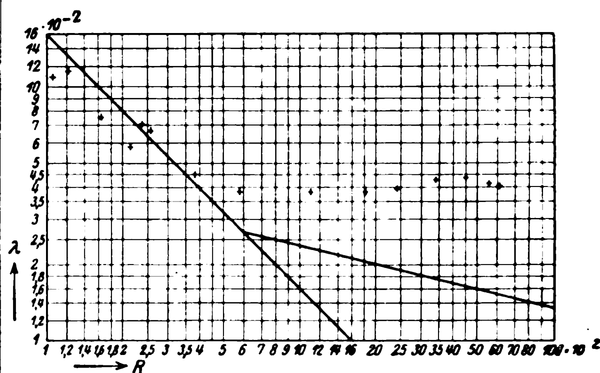


Fig. 8.

Es handelt sich dabei um eine Eisenkapilllare von 0,4 mm l. W., deren relative Rauhigkeit (Rauhigkeitshöhe: Durchmesser) natürlich wegen des engen Durchmessers verhältnismäßig groß sein kann. Aus dem Abweichen der Widerstandskurve vom Poiseuilleschen Gesetz schloß Ruckes auf ein R_K von $\sim$200 bis 250 (nach unserer Darstellung etwa 400).

Nun stellte aber Schiller (27) neuerdings Versuche mit einem Messingrohr von 1,6 cm l. W. an, dem dadurch eine kräftige Rauhigkeit erteilt wurde, daß in seine Wand ein Gewinde von 0,3 mm Tiefe eingeschnitten wurde. Bei scharfrandigem Einlauf erhielt er als scharf ausgeprägte kritische Zahl 1400, d. h. genau denselben Wert, wie vorher beim glatten Rohr. Dann wurde noch eine Abrundung am Einlauf angebracht und in diesem Fall wurde bis $R = 10000$ (Grenze der Versuchsmöglichkeit) noch Laminarströmung erhalten. Die Rauhigkeit war also in beiden Fällen augenscheinlich gänzlich ohne Einfluß auf die kritische Zahl.

Bei späteren, zu anderem Zweck unternommenen ähnlichen Versuchen Schillers (28) mit verschiedenen Röhrenweiten und verschiedenen Gewinden ergab sich teilweise dasselbe Bild, teilweise eines ähnlich dem bei Ruckes. Besonders schön sieht man beide Bilder nebeneinander an Messungen, die Fromm (29) auf Anregung von Hopf an einer Rinne mit einem Wandbelag von Drahtnetz ausgeführt hat und die in Fig. 9 wiedergegeben sind. Hier, wie auch schon bei Schillers Messungen (28) mag es zunächst wundernehmen, daß gerade beim kleinsten Durchmesser, d. h. der größten rela-

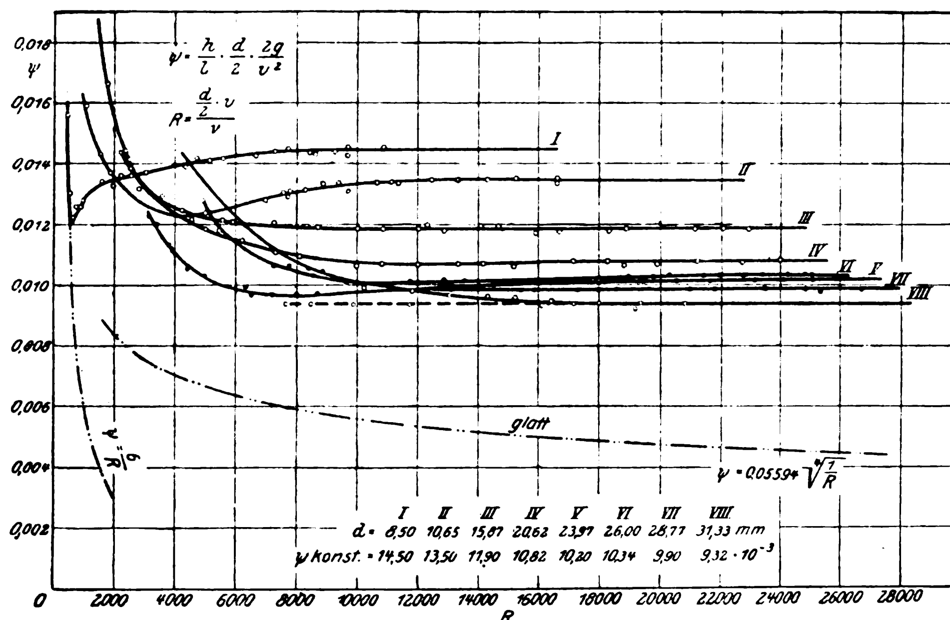


Fig. 9.

tiven Rauhigkeit, bei den niedrigen R-Werten bis zu $R_K = 1250$[1]) noch reine Laminarströmung herrscht, während die Rohre mit kleinerer relativer Rauhigkeit dort schon auf erhöhten Widerstand hinweisen. Das gibt aber, wie mir scheint, gerade den Schlüssel zur Erklärung. Da alle Meßstrecken die gleiche absolute Anlauflänge hatten, so ist die relative Anlauflänge für das Rohr mit der größten relativen Rauhigkeit am größten. Hier haben die Einlaufwirbel also verhältnismäßig länger Gelegenheit abzuklingen, bevor sie zur Meßstrecke kommen. Die Bilder der relativ kürzeren Rohre decken sich auch weitgehend mit der untersten Kurve in unserer Fig. 7c, die schon früher aus solchen Überlegungen heraus entworfen war. Dabei mag noch mitsprechen, daß das Vorhandensein von Wandrauhigkeiten das Abklingen von Einlaufstörungen erschwert. Auch die Ergebnisse von Ruckes und Wildhagen werden wohl in diesem Sinne zu erklären sein.

In diesem Zusammenhang seien noch Versuche von Schaefer und Heisen (30) erwähnt, die, ausgehend von Betrachtungen über die molekulare Wandrauhigkeit als Ursache der Turbulenz, untersuchten, ob grobe Inhomogenitäten innerhalb der Flüssigkeit (z. B. Bernsteinstückchen in Kochsalzlösung) die kritische Zahl beeinflussen. Bei ihrer Versuchsanordnung (ähnlich der von Sorkau) hatten sie bei $R = 4000$ noch keine Turbulenz, was gegen einen Einfluß spricht.

1) Wenn man für a den hydraulischen Radius setzt (s. darüber unter 9.). Fromm setzt in R als Längenmaß den halben hydraulischen Radius. Seine R-Werte sind also zum Vergleich mit unseren mit 2 zu multiplizieren.

9. Kritische Zahl bei anderen Berandungen.

Für Röhren mit vom Kreis abweichender Berandung (Dreieck usw.) ist die Reynoldssche Betrachtung insoweit unverändert gültig, als sie aussagt, daß für jeweils ähnliche Berandung, z. B. für alle quadratisch begrenzten Rohre eine kritische Zahl existieren soll, die jedoch von der für Kreiszylinderrohre abweichen kann. Für eine Nachprüfung in diesem Sinne liegt, wenigstens für allseitig geschlossene Rohre, kein experimentelles Material vor. Wohl aber sind kritische Zahlen für verschiedene Berandungsformen bestimmt worden.

Hierbei hat sich der aus der Hydraulik stammende Begriff des „hydraulischen Radius" zweckmäßig erwiesen. Man versteht darunter den Quotienten $a = \frac{2F}{U}$, worin F den Rohrquerschnitt und U den Umfang bedeutet. Beim Kreiszylinder wird er identisch mit dem Halbmesser. Führt man ihn als Längenparameter in die Reynoldssche Zahl ein, so zeigen die Versuchsergebnisse für ganz verschiedene Berandungen kritische Zahlen, die weitgehend mit denen für Kreisrohre übereinstimmen, was wegen der verschiedenen geometrischen Gestalt aus der Reynoldsschen Betrachtung nicht zu erschließen ist.

An einem quadratischen und einem rechteckigen Rohr (Seitenverhältnis 1:4) wurden Versuche von Schiller (28) ausgeführt. Ersteres lieferte als kritische Zahl etwa 1100, letzteres neben teilweise früherem Abweichen von der Laminarströmung (durch Einlaufstörungen?) Werte bis 1300.

Becker (31) ließ Wasser und Luft durch längeren ringförmigen Spalt zwischen zwei koaxialen Zylindern strömen und erhielt (mangels einer Beruhigungsstrecke ziemlich verwaschenen) Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bei etwa $R = 1350$. Für den gleichen Fall ist aus Wassermessungen von Winkel (32) zu entnehmen: $R_K \cong 1250$. Schließlich stellte noch Lonsdale (33) Versuche mit acht verschiedenen Spaltweiten an. Hieraus sind zu entnehmen kritische Zahlen zwischen 1940 und 2800. Lonsdale selbst findet etwas bessere Konstanz der kritischen Zahl, wenn er statt des hydraulischen Radius $a_1 - a_2$ in die Reynoldssche Zahl einführt $\frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1}$. Die Verbesserung ist jedoch nicht sehr bedeutend.

Im offenen Gerinne wurden Bestimmungen der kritischen Zahl durch Hopf (34) ausgeführt. Ihre Bedeutung leidet nach Hopf hier darunter, daß durch die freie Oberfläche eine neue, in der Stokes-Navierschen Differentialgleichung der Hydrodynamik nicht vorhandene physikalische Größe hinzukommt, die Oberflächenspannung T. Das bedeutet, daß neben der Reynoldsschen Zahl R eine zweite Dimensionslose S den Vorgang bestimmt:

$$S = \frac{\mu u}{T}. \qquad (37)$$

Solange Hopf nur mit einer Flüssigkeit, Wasser, arbeitete, erhielt er bei Variation des Gefälles von $^1/_{125}$ bis $^3/_{50}$ gute Konstanz der kritischen Zahl. Führt man als hydraulischen Radius wieder $\frac{2F}{U}$ ein mit $U =$ benetzter Wandumfang, so erhält man R_K zwischen 600 und 660. Auf eine numerische Übereinstimmung mit dem Wert für Röhrenströmung kann natürlich nicht gerechnet werden. Für Zuckerlösung hingegen ergab sich 500 bis 540. Interessant ist noch die Feststellung, daß (bei Wasser) sich für Glas und aufgerauhtes Messing auch hier beim Gerinn genau die gleiche kritische Zahl ergab, in Übereinstimmung mit den oben genannten späteren Versuchen von Schiller und von Fromm.

In einem freien Strahl tritt keine turbulente Strömung auf, da hier keine Wände vorhanden sind, von denen Störungen ausgehen oder an denen Ablösungserscheinungen sich ausbilden können. Beobachtungen hierzu liegen vor von Barnes und Coker (5), die bei Ausströmen aus einer 5 cm weiten Öffnung bis zu 10 m/sec glasklare feststehende Strahlen erhielten. Das entspricht einer Reynoldsschen Zahl etwa gleich 250000! Dagegen beweist auch die geriefelte Oberfläche nichts, die ein aus einem Rohr ausströmender Strahl nach Überschreitung der kritischen Zahl zeigt (Hopf (34), Couette (35)), ebensowenig wie die Zuckungen des Strahls, die um die kritische Zahl herum besonders stark sind. Sie sind nichts anderes als eine Folge der starken Geschwindigkeitsschwankungen, die mit dem dort vorhandenen Wechsel zwischen laminarer und turbulenter Strömung im Rohr verbunden sind (hierüber siehe bei Schiller (20a) S. 13 und (20b) S. 441). Auch bei voll ausgebildeter Turbulenz treten dauernd kleine Geschwindigkeitsschwankungen auf, die zu kleinen Strahlzuckungen und Störungen der Oberfläche am Ausfluß Anlaß geben können, die sich ebenso wie kleine Rauhigkeiten an der Ausflußöffnung in Oberflächenwellen äußern. Außerdem kann der aus einem Rohr austretende Strahl Wirbel der Rohrströmung mitbringen, die u. U. erst nach einer gewissen Zeit abklingen.

Da weder die Oberflächenwellen ein Beweis für Turbulenz, noch das glasklare Aussehen ein wirklicher Beweis gegen Turbulenz ist, habe ich kürzlich ein kleines experimentum crucis angestellt, indem ich — nach Reynolds' Vorbild im Rohr — einem Strahl, der aus 0,6 cm weiter Öffnung eines 1,5 m hohen Troges ausströmte, einen Faden gefärbter Flüssigkeit einfügte. Das entspricht einer Reynoldsschen Zahl bis zu 13500. Der Faden wurde im Strahl nicht nur sehr schön aufrecht erhalten, ohne das kleinste Anzeichen einer Wirbelung, sondern auch nach ganz kräftigem Schütteln des Troges blieb die Laminarströmung bestehen. Ein Zeichen dafür, daß mitkommende Wirbel ganz schnell verschwinden müssen, wenn keine feste Wand vorhanden ist. Auch Strahlzuckungen waren bis zu den kleinsten Geschwindigkeiten nicht zu beobachten. Nur die vom Ausfluß herrührenden Oberflächenstörungen wurden natürlich bei kleinen Geschwindigkeiten schwächer.

10. Versuche mit rotierenden Flüssigkeiten.

Versuche, die für die mathematische Behandlung des Turbulenzproblems von besonderer Bedeutung geworden sind, beziehen sich auf den Fall einer Flüssigkeit in dem Ringspalt zwischen zwei koaxialen Zylindern, von denen der innere feststeht, der äußere rotiert.

Die erste unter diesen Arbeiten, die auf die

„kritische Zahl“ Bezug nimmt, stammt von Mallock (36). Der äußere rotierende Zylinder besaß einen Halbmesser von 5,017 cm, der innere feststehende einen solchen von 4,636 cm; die Eintauchtiefe des inneren betrug 11,07 cm, die Spaltbreite 0,381 cm. Der innere Zylinder stand in Verbindung mit einer Torsionswage, an der das Drehmoment der Reibung abgelesen werden konnte. Die Versuche wurden ausgeführt mit Wasser von 4, 13,8 und 48° C. In dieser ersten Arbeit fand Mallock keinerlei Anzeichen für ein Auftreten von Turbulenz bis zur höchsten erreichten Reynoldsschen Zahl von 2480 (als Längenabmessung gilt hierbei die Spaltbreite). In einer späteren Arbeit (1896) (37), die mir leider im Original nicht vorlag, fand Mallock eine obere kritische Zahl für sichere Turbulenz von 1000 (oder 2000?) nach Überschreitung eines Zwischengebietes und einer unteren Grenze, bis zu der die Bewegung sicher stabil war. Wenn dagegen der äußere Zylinder ruhte und der innere rotierte, so wurde angeblich für alle Geschwindigkeiten Turbulenz gefunden.

Zwischen diese beiden Mallockschen Arbeiten fällt eine solche von Couette (35), in der wieder der innere Zylinder ruhte, der äußere rotierte. Die Maße waren: Innerer Halbmesser des äußeren Zylinders 14,64 cm; Halbmesser des inneren Zylinders 14,39 cm; Spaltbreite 0,25 cm; Höhe 7,9 cm. Mit dieser Versuchsanordnung erhielt Couette sowohl für Wasser, als für Luft eine scharfe Grenze, von der ab sich der Wechsel zwischen Turbulenz und laminarer Strömung durch starke Schwankungen an Wage und Flüssigkeitsspiegel geltend machte, bei

$$R_{K,\,\text{Wasser}} = 927 \text{ bzw. } R_{K,\,\text{Luft}} = 907.$$

Nach Überschreitung dieses Gebietes mit den starken Schwankungen stellte sich dann völlige Turbulenz ein.

Mit außerordentlich verbesserten und verfeinerten Mitteln wurde das Problem neuerdings durch G. J. Taylor (38) einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen, die in wesentlichen Punkten auch veränderte Ergebnisse zeitigte. Die hauptsächlichen Veränderungen bzw. Verbesserungen gegenüber den bisher behandelten Versuchen waren folgende: Zunächst wurde der Einfluß von Störungen, die vom Boden aus in die Flüssigkeit gelangen können, dadurch herabgesetzt, daß die Höhe der Zylinder im Verhältnis zum Durchmesser wesentlich gesteigert wurde: 90 cm Höhe bei 4,035 cm Radius des äußeren Zylinders; Spaltbreite unter 1 cm. Auf die Wichtigkeit, den Eintritt von Störungen vom Boden her zu erschweren, etwa durch eine enge Stelle am unteren Rande des Versuchsspaltes, hatte schon vorher Prandtl hingewiesen (diese Zeitschr. **23**, 24/25, 1922). Ferner wurden äußerer und innerer Zylinder, die beide drehbar waren, so am Steinboden und den Wänden gelagert, daß das Auftreten von Verschiebungen eines Zylinders gegen den andern weitgehend vermieden war. Auf die Messung des Drehmomentes, die die Quelle von Störungen bilden kann, wurde verzichtet; statt dessen wurde nach Reynoldsschem Muster durch gefärbte Flüssigkeit ein Einblick in die Strömung gewonnen, insbesondere das Auftreten der Instabilität sichtbar gemacht. Dies brachte dadurch eine erhebliche technische Schwierigkeit mit sich, daß der mittlere Teil des äußeren Zylinders aus Glas hergestellt werden mußte. Jedoch gelang es, einen solchen Glaszylinder zu erhalten, dessen Bohrung nicht mehr als um $^1/_{10}$ mm variierte.

Durch die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln war weitgehend dafür gesorgt, daß keine unerwünschten Störungen auftreten konnten. Infolgedessen ergab sich auch eine geradezu erstaunliche Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und einer Theorie, die Taylor unter der Annahme kleiner rein axialsymmetrischer Störungen entwickelt hat. Dabei erstreckt sich diese Übereinstimmung nicht nur auf die Stabilitätsgrenze, sondern auch auf die Abmessungen der nach Eintritt des Umschlags auftretenden Wirbel. Die Versuche dehnten sich aus über einen großen Bereich von Drehungsgeschwindigkeiten, wobei die Zylinder sowohl gleichläufig als auch gegenläufig rotierten. Das berechnete Strömungsbild für den Fall gleichläufiger Rotation zeigt Fig. 10. Beim Versuch ordnete sich die gefärbte Flüssigkeit in den schraffierten Bereichen an. Für gegenläufige Rotation ergibt sich das Bild Fig. 11. Photographische Aufnahmen bestätigten völlig das erste Bild, das zweite konnte aus technischen Gründen nur für die inneren Wirbelgebilde bestätigt werden.

Die Stellen des Umschlags aus der einen in die andere Strömungsform, bzw. die Grenze zwischen stabilem und unstabilem Gebiet zeigt Fig. 12, die gleichzeitig die vorzügliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment veranschaulicht. Als Abszisse ist aufgetragen die (durch die kinematische Zähigkeit dividierte) Winkelgeschwindigkeit des äußeren, als Ordinate die des inneren Zylinders. Solche Versuchsreihen wurden für drei Abmessungen des inneren Zylinders ausgeführt. Als ein wichtiges Ergebnis, das auch aus dem Diagramm unmittelbar zu ersehen ist, ist hervorzuheben die Aufrechterhaltung der Stabilität, wenn der innere Zylinder ruht, oder wenn der äußere gleichläufig mit dem inneren, jedoch schneller als dieser rotiert.

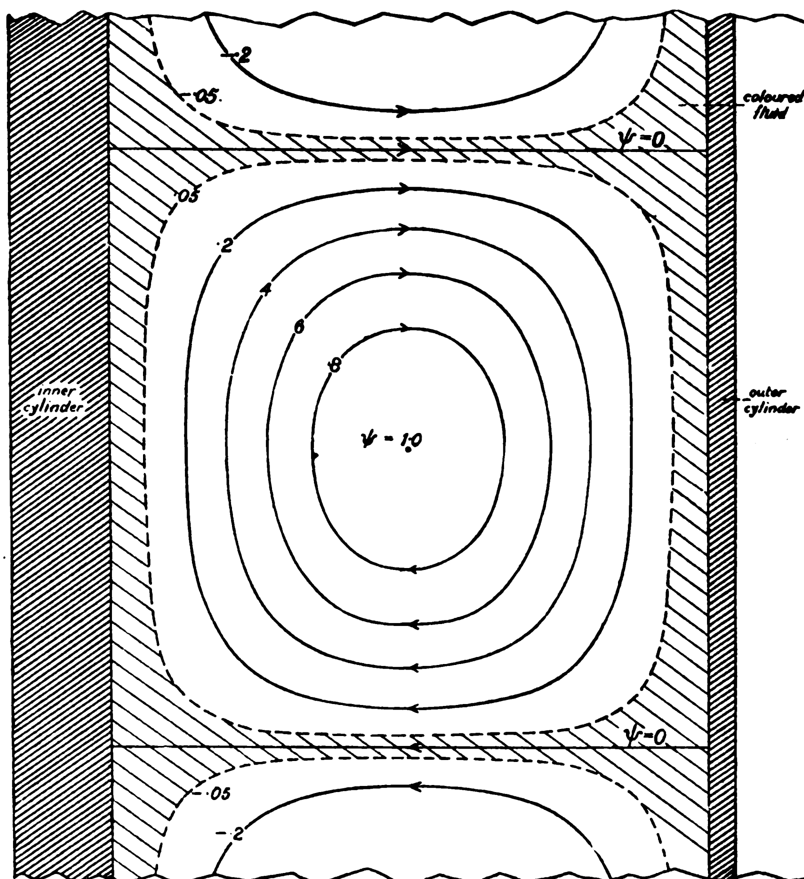

-2
-05
ψ=0
coloured fluid
·05
·2
·4
·6
·8
inner cylinder
ψ = 1·0
outer cylinder
ψ=0
-·05
-2

Fig. 10.

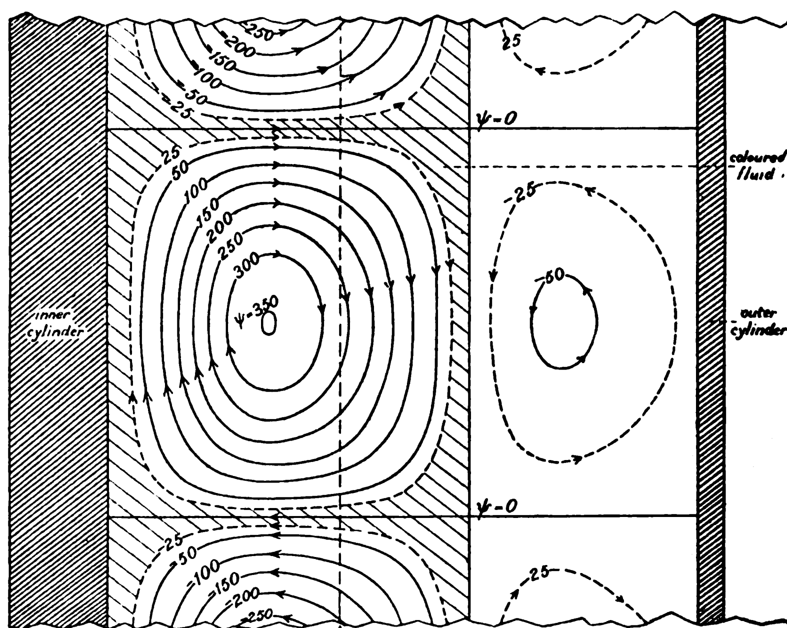

250
200
150
100
50
25
ψ=0
coloured fluid
25
50
100
150
200
250
300
ψ=350
-25
-50
inner cylinder
outer cylinder
ψ=0
25
50
100
150
200
250
-25

Fig. 11.

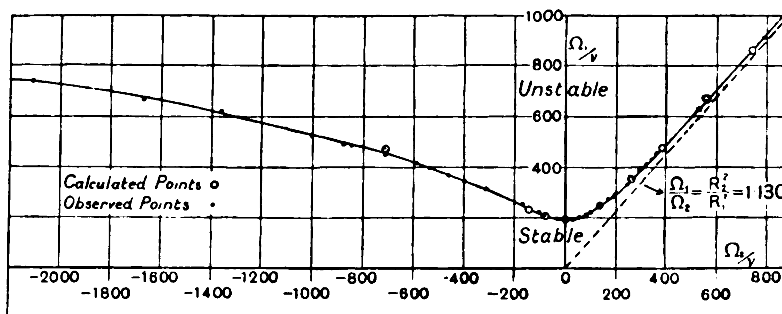


Fig. 12.

Bei alledem kann jedoch kein Zweifel darüber bestehen (worüber sich übrigens auch Taylor selbst in Delft 1924 geäußert hat), daß die hier beschriebene in gewissen Grenzen stabile regelmäßige Wirbelbewegung nicht wesensgleich ist mit der bisher behandelten „turbulenten" Bewegung, deren Charakteristikum gerade durch die Ungeordnetheit gegeben ist. Diese ungeordnete Turbulenz erhielt nach einer kurzen Bemerkung hierüber Taylor auch selbst, wenn er die Geschwindigkeit wesentlich über die Stabilitätsgrenze hinaus steigerte. Man hat den Eindruck, daß Taylor infolge der Vollkommenheit seines Apparates die Grenze für das Eintreten der wirklichen Turbulenz gegenüber den früheren Autoren in gleicher Weise hinaufgesetzt hat, wie man bei Strömung in Rohren dies durch Herabsetzung der Anfangsstörungen ja auch erreichen kann.

In ähnlicher Richtung wie Taylors Ergebnisse liegen Versuche von Zemplén (50) mit einer Kugel, die innerhalb einer konzentrischen zweiten Kugel rotierte. Der Zwischenraum war mit Flüssigkeit ausgefüllt. Bis zu dem höchsten erreichten Wert von $R = 5000$ war hier kein Eintritt von Turbulenz festzustellen.

B. Untersuchung der turbulenten Strömung.

Über die turbulente Strömung liegen, insbesondere für Flußläufe und offene Gerinne, außerordentlich zahlreiche ältere und neuere Untersuchungen vor, sowohl über Geschwindigkeitsverteilung als auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Gefälle. Bei der überwiegenden Mehrzahl dieser Untersuchungen spielt die Wandrauhigkeit eine erhebliche Rolle. Sie beeinflußt die ganzen Vorgänge in ebenso starker wie schwer zu übersehender Weise. Zu einer wirklich systematischen Erfassung des Rauhigkeitseinflusses liegen bis heute nur die ersten Ansätze vor. Da die hier einschlägigen Versuche des einfacheren Überblicks wegen bisher vorwiegend in Rohren und geschlossenen, völlig von der Flüssigkeit erfüllten Rinnen ausgeführt wurden, werden wir uns neben den Untersuchungen in glatten Rohren im wesentlichen auf die letztgenannten beschränken und verweisen wegen der zuerst genannten Arbeiten auf die hydraulische Literatur, insbesondere das umfassende Lehrbuch der Hydraulik von Forchheimer, aus dem auch einige der folgenden Angaben entnommen sind.

1. Die Geschwindigkeitsverteilung.

Aus der Messung der Geschwindigkeitsverteilung an offenen Gerinnen wußte man schon seit längerer Zeit, daß die turbulente Strömung jedenfalls eine gleichmäßigere Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt besitzt, als die Poiseuillesche Laminarströmung im Rohr. Messungen der Geschwindigkeitsverteilung (über das Methodische s. oben unter A 4) an einem gut geglätteten Zementrohr von 80 cm l. W. führten Bazin (39) zu einem Verteilungsgesetz nach einer Viertelellipse. An deren Stelle setzte Christen (40) eine Parabel achter Ordnung:

$$u = u_{\max}\left(\frac{a-r}{a}\right)^{1/8}, \qquad (38)$$

wobei a den Halbmesser und r den Abstand des Meßpunktes von der Achse bedeutet.

Diese, wie auch andere parabolische Gesetze, haben zur Folge, daß die beiden Äste der Kurve sich in der Mitte unter einem bestimmten Winkel treffen, was der Wirklichkeit nicht entspricht. Man kann dies in den Formeln nach v. Kármán ((41) S. 240) dadurch einfach abändern, das Profil „abrunden", daß man setzt:

$$u = u_{\max}\left(1-\left(\frac{r}{a}\right)^{n}\right)^{1/8}, \qquad (39)$$

worin man n etwa einen Wert zwischen 1 und 2 erteilt.

Im Zusammenhang mit dem Verteilungsgesetz steht das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit zur Geschwindigkeit in der Achse $\frac{\bar{u}}{u_{\max}}$, das vor allem praktisch insofern von Bedeutung ist,

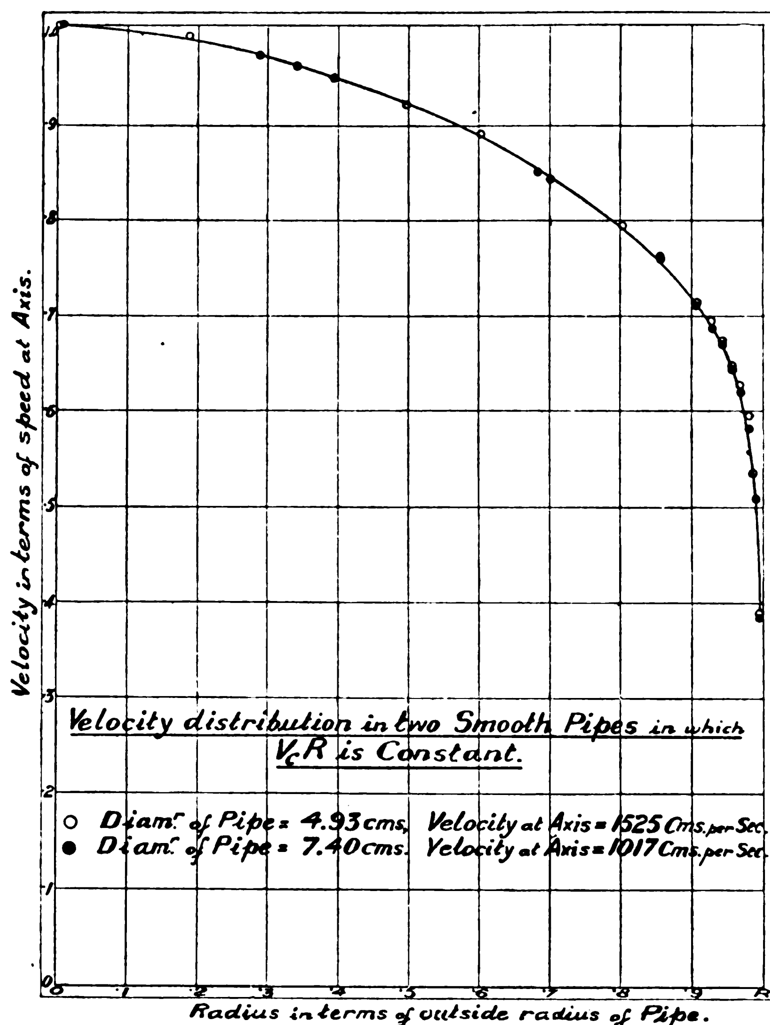


Fig. 13.

als man bei seiner Kenntnis in der Lage ist, lediglich aus Messungen der Geschwindigkeit in der Mitte die Durchflußmenge zu bestimmen. Für eine Parabel 7. Ordnung ergibt sich $\frac{\bar{u}}{u_{max}} = 0{,}816$.

Aus zahlreichen Messungen fanden Williams, Hubbel und Fenkell (42) $\frac{\bar{u}}{u_{max}} = 0{,}84 \pm 3$ Proz., Saph und Schoder (43) fanden 0,827, Mills (44) an einem Rohr von fast 3 m Durchmesser 0,857. Außerdem stellte Mills eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit fest: Bei einer Steigerung von 0,37 auf 4,09 m/sec in einem Rohre von 30 cm Durchmesser stieg $\frac{\bar{u}}{u_{max}}$ von 0,829 auf 0,856. Die Geschwindigkeitsprofile bleiben sich also nicht ähnlich.

Diese letztere Frage ist Gegenstand einer Untersuchung von Stanton (45). Nach dem Reynoldsschen Ähnlichkeitsgesetz ist ein ähnliches Profil zu erwarten für $R =$ const. Fig. 13 zeigt die vorzügliche Bestätigung am Geschwindigkeitsprofil zweier glatter Messingrohre von 4,93 bzw. 7,40 cm l. W. für Geschwindigkeiten in der Achse von 1525 bzw. 1017 cm/sec. Bei einer Veränderung der Reynoldsschen Zahl im Verhältnis 1 : 4 trat eine merkliche Änderung, vor allem in der Randpartie auf, in dem Sinne, daß der höheren Reynoldsschen Zahl ein höheres relatives Geschwindigkeitsgefälle an der Wand entsprach. Dagegen lieferten zwei Rohre, denen durch Einschneiden eines Gewindes in die Wand — unter Einhaltung der geometrischen Ähnlichkeit — eine hohe Rauhigkeit erteilt wurde, bei Veränderung der Reynoldsschen Zahl im Verhältnis 1 : 2 noch völlig übereinstimmende Pro-

file. Ähnliche Strömung bei verschiedenem R bedeutet aber (nach Gl. (34)) konstanten Wert von λ im Widerstandsgesetz, was für rauhe Rohre bei hohen R-Werten tatsächlich gefunden wird.

Eine systematische Untersuchung, wie sich $\frac{\bar{u}}{u_{\max}}$ mit der Reynoldsschen Zahl bei glatten Rohren ändert, stammt von Stanton und Pannell ((8) S. 204). Ihre Ergebnisse, die sich bis zu höheren R-Werten (42000) erstrecken, zeigen bis zu diesen immer noch ein Ansteigen des Verhältnisses (höchster gemessener Wert ca. 0,81) und bei der kritischen Zahl ein rapides Abfallen auf den Poiseuilleschen Wert. Außerdem ist in ihnen wegen der starken Verschiedenheit in den Durchmessern wieder eine sehr gute Bestätigung des Ähnlichkeitsgesetzes zu sehen.

Durch Ausarbeitung einer besonderen Art von Staurohr gelang es Stanton, Marshall und Bryant (46), die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Wand bis auf 0,03 mm Wandabstand zu messen. Aus der von ihnen gefundenen Proportionalität des Geschwindigkeitsgefälles an der Wand mit dem Druckabfall bei verschiedenen Geschwindigkeiten läßt sich die Existenz einer dünnen laminaren Schicht an der Wand folgern. Auch weisen die Versuche darauf hin, daß die Geschwindigkeit an der Wand tatsächlich Null ist, d. h. kein Gleiten stattfindet.

Bei Messung kleiner Geschwindigkeiten in Wandnähe mit feinen Piotröhrchen ist nach Miss Barker (47) zu beachten, daß die Geschwindigkeitsbestimmung mit Hilfe der Bernoullischen Gleichung (s. o. A. 4.) infolge der zunehmenden Zähigkeitseinflüsse aufhört gültig zu sein, also nicht mehr anwendbar ist. Die Grenze liegt etwa bei $R = \frac{a\,u}{\nu} = 30$, worin a den Halbmesser der Röhrchenmündung und u die Geschwindigkeit an der Meßstelle bedeutet.

Ausführlichere neuere Messungen der Geschwindigkeitsverteilung an Kreisrohren, dreieckigen und viereckigen Rohren, sowie im offenen Gerinne liegen vor in einer bisher unveröffentlichten Göttinger Dissertation von Nikuradse. Sie zeigen unter anderem die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Wand nach dem $^1/_7$ Potenzgesetz (für die dort benutzten Reynoldsschen Zahlen). Es wäre sehr zu wünschen, daß die vielen interessanten Einzelheiten (z. B. Höhenliniendarstellungen der Geschwindigkeiten für die verschiedenen Formen) durch Veröffentlichung bald einem weiteren Kreis zugänglich gemacht würden.

Ferner wurden im Leipziger Physikalischen Institut durch Kirsten einschlägige (bisher unveröffentlichte) Messungen mit verschiedenen Reynoldsschen Zahlen im Bereich $R = 11000$ bis 44000 ausgeführt. Für $\frac{\bar{u}}{u_{\max}}$ ergab sich durchschnittlich 0,81, für den Exponenten der Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Wand $^1/_7$ bis $^1/_8$, wobei letzterer Wert dem höchsten R zugeordnet ist. Auch wurde die Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilung längs der Anlaufstrecke aufgenommen. Fig. 14 zeigt eine solche Entwicklung für abgerundeten Einlauf und $R = 29000$. Bei $R = 11000$ gelang aus Druckabfallmessungen längs der Anlaufstrecke der Nachweis, daß auf eine gewisse Strecke (ganz analog Messungen von Burgers und van der Hegge Zijnen an einer Platte (24)) die Entwicklung nach der laminaren Anlauftheorie Schillers, also rein laminar vor sich geht. Die Art der Entwicklung wird jedoch wesentlich von Art des Einlaufs, d. h. den Anfangsstörungen abhängen. So wird man bei scharfem Einlauf Kontraktion und damit Ablösung und Wirbelbildung gleich am Einlauf haben, wodurch die Entwick-

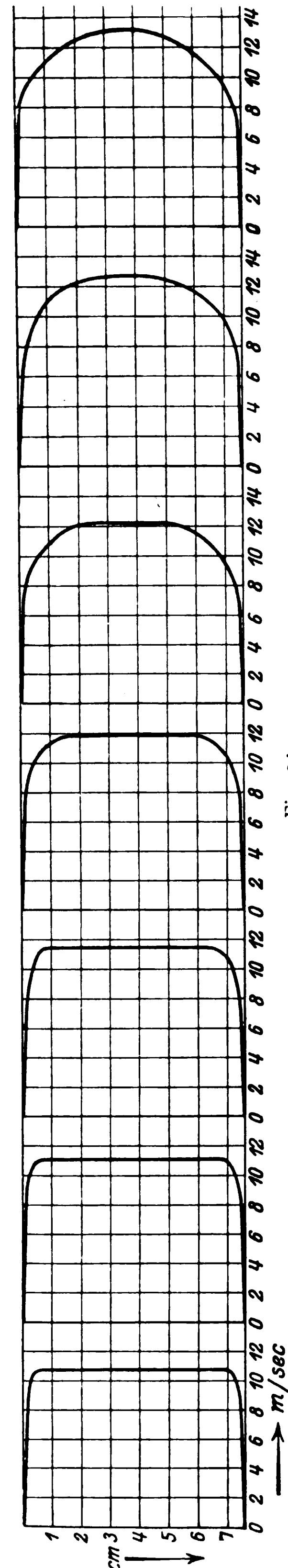


Fig. 14.

lung notwendig beeinflußt werden wird. Messungen hierüber sind im Gang. Es wird schwer sein, für den turbulenten Anlauf eine Theorie zu finden, die allem gerecht wird. Jedenfalls haben unsere bisherigen Messungen wesentliche Differenzen gegenüber einer von Latzko (48) aufgestellten Theorie für den turbulenten Anlauf ergeben.

Von experimentellen Gesichtspunkten aus interessant ist eine von Zeeman (49) angegebene optische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit in der Achse. Zeeman mischt dem Wasser Luftblasen bei, die intensiv beleuchtet und in einem rotierenden Spiegel betrachtet werden. So gelingt es ihm sehr gut, die Geschwindigkeit der Blasen zu bestimmen. Er erhält für $\frac{\overline{u}}{u_{\max}}$ den Wert 0,85.

2. Das empirische Widerstandsgesetz der turbulenten Rohrströmung.

In Abschnitt A 5 haben wir bereits die der Ähnlichkeitsmechanik entsprechende Form des Widerstandsgesetzes aufgestellt:

$$\frac{\Delta p}{l} = \lambda \frac{\varrho \overline{u}^2}{2a}, \qquad (25)$$

worin λ eine noch unbekannte Funktion lediglich von R ist.

Bevor man (in England durch Reynolds und Rayleigh, in Deutschland durch Blasius und v. Mises) zu einem dem Ähnlichkeitsprinzip entsprechenden Gesetz gelangte, war es außerordentlich schwer, aus den zahlreichen Messungen das Wesentliche herauszuschälen, zumal diese meist stark durch vielfach unkontrollierbare Wandrauhigkeit beeinflußt waren. Auch hierin hat Reynolds wertvollste Pionierarbeit geleistet. Aus eigenen Messungen (bis $R = 28000$) an glatten Bleirohren stellte er ein dem Ähnlichkeitsprinzip entsprechendes Widerstandsgesetz auf, wonach der Widerstand proportional der 1,723ten Potenz der Geschwindigkeit wächst. Auch diskutierte er zahlreiche ältere Messungen von Darcy (bis etwa $R = 600000$) und fand aus ihnen, je nach der Wandbeschaffenheit der Rohre, als Exponenten im Widerstandsgesetz 1,79 bis 2.

Später hat Blasius (18) aus dem sehr reichhaltigen und guten Versuchsmaterial von Saph und Schoder (13) an glatten Metallrohren die Funktion λ für glatte Rohre in einem größeren Bereich von R-Werten festgelegt. Die mit Wasser ausgeführten Messungen von Saph und Schoder erstreckten sich bis zu $R = 50000$. Die von Blasius durchgeführte logarithmische Auftragung mehrerer Hunderte von Meßpunkten ließ erkennen, daß in dem genannten Bereich ein einfaches Potenzgesetz für praktische Zwecke die Verhältnisse ausreichend darstellt. So bestimmte Blasius

$$\lambda = \frac{0{,}1582}{\sqrt[4]{2R}}, \qquad (40)$$

d. h. in der logarithmischen Auftragung ist λ als $F(R)$ eine mit der Neigung $\frac{1}{4}$ fallende Gerade (vgl. z. B. Fig. 6). Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit ist hiernach gegeben als $W \sim \overline{u}^{1,75}$, also nicht sehr verschieden von der nach Reynolds. Daß übrigens die Streuung auch in den Messungen von Saph und Schoder nicht unerheblich ist, erkennt man daraus, daß Blasius aus verschiedenen Serien willkürlich aus der ganzen Reihe herausgegriffener λ-Werte[1]) für

$$\lambda = c_1 + c_2 \cdot \left(\frac{1}{2R}\right)^{c_3}$$

folgende Tripel der $c_1 \ldots c_3$ erhielt: 0,0014, 0,1902, 0,28; 0,0034, 0,3208, 0,35; 0,0011, 0,1321, 0,225; 0,0015, 0,189, 0,28.

Messungen von Ombeck (51) mit Luft bis $R = 240000$ führten diesen zu einem etwas abweichenden Potenzgesetz:

$$\lambda = \frac{0{,}121}{\sqrt[4{,}47]{2R}}. \qquad (41)$$

Ungefähr gleichzeitig führten Stanton und Pannell (8) eine große Reihe von Versuchen mit Wasser und Luft bis $R = 215000$ aus, nach denen sie die Ansicht faßten, daß die Beobachtungen sich nicht durch ein einfaches Potenzgesetz darstellen ließen. Ihre Messungen sind in Fig. 15 (halblogarithmisch) dargestellt. Aus ihnen stellte Lees (52) das Gesetz auf:

$$\lambda = 0{,}00357 + 0{,}3052 \cdot (2R)^{-0{,}35}.$$

Schiller (28) führte Messungen mit Wasser bis $R = 200000$ aus und stellte sich — trotz gewisser Abweichungen bei den höchsten R-Werten — auf den Standpunkt, daß das Blasiussche Potenzgesetz noch bis zu diesem Wert anwendbar sei.

Neuerdings haben nun Jakob und Erk (54) auch eine ausgedehnte Versuchsreihe bis $R = 230000$ ausgeführt mit dem Resultat, daß der von ihnen erhaltene Kurvenverlauf sich weitgehend mit dem von Stanton und Pannell deckte. Daraufhin hat Schiller (53) sein Material einer erneuten Prüfung unterzogen und dabei festgestellt, daß sein Kurvenverlauf bei den hohen R tatsächlich auch die gleiche Abweichung von dem Blasiusschen Potenzgesetz

1) Die betr. benutzten λ waren dabei auch schon wieder Mittelwerte für die betr. R.

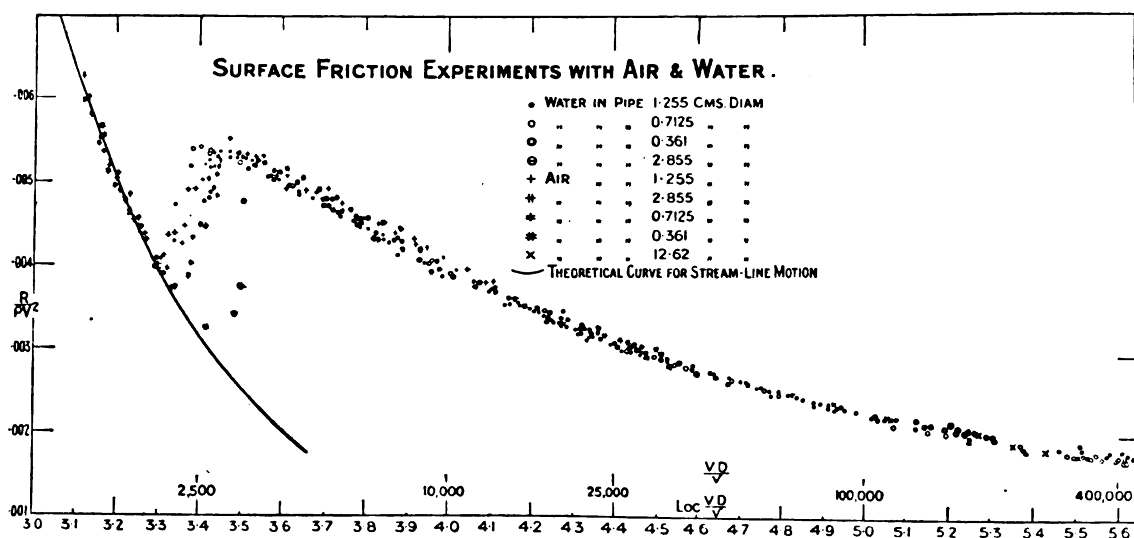


Fig. 15.

zeigt, wenn auch die Punkte durchweg etwas tiefer liegen als bei Stanton und Jakob. Man wird sonach in Stantons und Pannells bzw. Lees' Gesetz wohl das richtigste zu sehen haben. Allerdings sprechen erhebliche Streuungen zwischen den verschiedenen Messungen (so hat Jakob eine ganze Reihe einfach ausgeschaltet) dafür, daß die Angabe zu vieler Dezimalen keine Berechtigung hat. Unkontrollierbare Verschiedenheiten der Oberfläche scheinen gerade bei diesen R-Werten unter Umständen von erheblichem Einfluß zu sein. Jedenfalls muß man mit mehreren Prozent Abweichungsmöglichkeit rechnen.

Zu erwähnen ist hier noch, daß nach Messungen von Schiller (28) sich der hydraulische Radius für die verschiedensten Berandungen im Widerstandsgesetz vorzüglich bewährt; führt man ihn statt des Rohrhalbmessers in R und λ ein, so kann man (selbst für gewellte Berandung[1]) den Widerstand nach dem für Kreiszylinderrohre gültigen Widerstandsgesetz mit ausreichender Genauigkeit berechnen.

Durch Wandrauhigkeiten wird der Widerstand im turbulenten Gebiet stets mehr oder weniger, u. U. bis zum Zehnfachen und darüber hinaus erhöht. Vom Standpunkt des Ähnlichkeitsgesetzes aus tritt in das Widerstandsgesetz neben der Reynoldsschen noch eine neue Dimensionslose, die die Rauhigkeit enthält, z. B. etwa $\frac{\varepsilon}{a}$, worin ε eine für die Rauhigkeit charakteristische Länge, etwa die Höhe der Erhebungen bedeutet. Daß hierbei aber auch noch die Form der Rauhigkeit, die Abstände zwischen den einzelnen Rauhigkeitselementen usw. mitsprechen, versteht sich von selbst (vgl. hierüber Hopf (55) S. 331). So kann es nicht wundernehmen, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, für rauhe Wandungen ein ähnlich umfassendes Gesetz aufzustellen, wie für glatte Wandung. Ein dem Ähnlichkeitsgesetz entsprechender Ansatz hierfür wurde von v. Mises ((56) S. 62 ff.) angegeben, der für praktische Zwecke sicher sehr gute Dienste leisten kann. Hopf (55) S. 333—337 hat das Verdienst, das gesamte Material einer gründlichen Durchmusterung unterzogen zu haben und dabei zur Aufstellung dreier Haupttypen für das Widerstandsgesetz gekommen zu sein (s. auch diese Zeitschr. **26**, 477, 1925, Fig. 3). Die erste vereinigt alle Arten grober, scharfer Rauhigkeiten und liefert ein quadratisches Widerstandsgesetz, wobei die λ-Kurven vielfach weit oberhalb des Blasiusschen Gesetzes liegen. Die zweite enthält mehr wellige Formen (Holzröhren, asphaltierte Eisenröhren) und liefert wohl höhere λ-Werte als Blasius, gehorcht aber, selbst bei recht starken Wellen (Schiller (28) S. 12), mehr oder weniger auch demselben Potenzgesetz (Widerstand $\sim \bar{u}^{1,75}$). Die dritte Form schließlich gehört gezogenen Metallröhren an (mit nicht ganz glatter Oberfläche) und liefert im wesentlichen einen allmählichen Übergang vom 1,75 nach dem quadratischen Gesetz hin (ähnlich wie das glatte Rohr bei hohen R-Werten). Der allgemeine Eindruck, den man aus der Gesamtheit aller Messungen (vgl. dazu Fromm (29), z. B. oben Fig. 9 und Schiller (28)) gewinnt, ist der, daß schließlich — d. h. bei genügend hohen R —

1) Nicht zu verwechseln mit der unten (nebenstehende Spalte) erwähnten „welligen Wandung". Bei der „gewellten Berandung" sind Berge und Täler parallel zur Rohrachse, bei der „welligen Wandung" senkrecht dazu.

für alle Wandungen, von den glattesten bis zu den rauhesten, das quadratische Widerstandsgesetz erreicht wird. Auch für die ganz kleinen Rauhigkeitsindividuen des technisch glatten Rohres wird schließlich mit zunehmender Geschwindigkeit das von den umströmten Körpern her geläufige quadratische Widerstandsgesetz gültig werden und sich in dem Gesetz des Rohres widerspiegeln. Maßgebend für den Betrag der λ-Werte und für die Stellen charakteristischer Änderungen im Verlauf der λ-Kurve ist stets die relative Rauhigkeit (zum ersteren vgl. z. B. oben Fig. 9 (Fromm), zum zweiten s. bei Schiller (53) S. 478). So wird ein technisch glattes enges Rohr schon bei einer Reynoldsschen Zahl „hydrodynamisch rauh" sein, d. h. erhöhte λ zeigen, bei der ein weites mit gleicher Oberfläche noch dem Blasiusschen Gesetz gehorcht. Denn die Geschwindigkeit am Ort der Rauhigkeit ist wegen des verschiedenen Geschwindigkeitsprofils im ersten Falle wesentlich erhöht (vgl. hierzu z. B. Schiller (53)). So erklären sich die erhöhten λ bei „glatten" Metallkapillaren (Ruckes (7)) und vielleicht auch bei den Glaskapillaren von Wildhagen (10).

Literatur.

1) Hagen. Über den Einfluß der Temperatur auf die Bewegung des Wassers in Röhren. Math. Abh. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin aus dem Jahre 1854, S. 17 bis 98, 1855.
2) O. Reynolds, An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. Phil. Trans. of the Roy. Soc. 1883 and Papers II, S. 51—105.
3) Th. v. Kármán, Gastheoretische Deutung der Reynoldsschen Kennzahl. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 395—396, 1923.
4) E. G. Coker u. S. B. Clement, An experimental determination of the variation with temperature of the critical velocity of flow of water in pipes. Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London (A), **201**, 45—61, 1903.
5) H. T. Barnes u. E. G. Coker, Experiments on Stream-line Motion and the Measurement of Critical Velocity. Proc. of the Roy. Soc. of London **74**, 341—356, 1905.
6) V. Walfrid Ekman, On the Change from Steady to Turbulent Motion of Liquids. Ark. f. Math., Astr. och Fysik **6**, Nr. 12, 1911.
7) W. Ruckes, Untersuchungen über den Ausfluß komprimierter Luft aus Kapillaren und die dabei auftretenden Turbulenzerscheinungen. Würzburger Dissert., Leipzig 1908; auch: Ann. d. Phys. (4) **25**, 983ff., 1908.
8) T. E. Stanton u. J. R. Pannell, Similarity of Motion in Relation to the Surface Friction of Fluids. Philos. Trans. of the Royal Soc. of London (A) **214**, 199—224, 1914.
9) K. W. Fritz Kohlrausch, Über das Verhalten strömender Luft in nicht kapillaren Röhren. Ann. d. Phys. (4) **44**, 297—320, 1914.
10) Max Wildhagen, Über den Strömungswiderstand hochverdichteter Luft in Rohrleitungen. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 181—197, 1923.
11) W. Sorkau,
 a) Experimentelle Untersuchungen über die innere Reibung einiger organischer Flüssigkeiten im turbulenten Strömungszustande. Physik. Zeitschr. **12**, 582, 1911.
 b) Über den Einfluß von Temperatur, spezifischem Gewicht und chemischer Natur von Flüssigkeiten auf die Turbulenzreibung. **13**, 805, 1912.
 c) Über den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Turbulenzreibungskonstante. **14**, 147, 1913.
 d) Zur Turbulenzreibung des Wassers (I) **14**, 759, 1913.
 e) Zur Turbulenzreibung des Wassers (II). **14**, 828, 1913.
 f) Zur Kenntnis der Turbulenzreibung. **15**, 582, 1914.
 g) Zur Kenntnis des Übergangs von der geordneten zur Turbulenzströmung in Kapillarröhren (I). **15**, 768, 1914.
 h) Zur Kenntnis des Übergangs von der geordneten zur Turbulenzströmung in Kapillarröhren (II). **16**, 97, 1915.
 i) Zur Kenntnis des Übergangs von der geordneten zur Turbulenzströmung in Kapillarröhren (III). **16**, 101, 1915.
12) T. Ugarte, Investigación experimental sobre las corrientes de turbulencia en tubes capilares. Buenos Aires 1913.
13) Saph u. Schoder, Transact. of the American Society of Civ. Eng. **51**, 253, 1903.
14) J. Morrow, On the Distribution of Velocity in a Viscous Fluid over the Cross-Section of a Pipe, and on the Action at the Critical Velocity. Proc. of the Roy. Soc. of London (A) **76**, 205—216, 1905.
15) J. D. Fry and A. M. Tyndall, On the Value of Pitot Constant. Phil. Mag. (6) **21**, 348—366, 1911.
16) J. J. Dowling, Steady and Turbulent Motion in Gases. Roy. Dub. Soc. Proc. **13**, 375, 1912.
17) Rayleigh, Philosoph. Magaz. **48**, 321, 1899.
18) Blasius, Das Ähnlichkeitsgesetz bei Reibungsvorgängen in Flüssigkeiten. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens. Heft 131, 1913.
19) Ed. Hagenbach, Pogg. Ann. **109**, 385, 1860.
20) L. Schiller, Untersuchungen über laminare und turbulente Strömung.
 a) Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens. Heft 248, 1922, auch
 b) Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **2**, 96—106, 1922, ferner
 c) Physik. Zeitschr. **23**, 14—19, 1922.
21) L. Schiller u. H. Kirsten, Über den Widerstand strömender Flüssigkeit in kurzen Rohrstücken. Physik. Zeitschr. **22**, 523—528, 1921.
22) L. Schiller, Neue Versuche zum Turbulenzproblem. Physik. Zeitschr. **25**, 541—544, 1924.
23) —, Grenzschichtdicke und kritische Zahl. Physik. Zeitschr. **26**, 64—69, 1925.
24) J. M. Burgers u. B. G. van der Hegge Zijnen, Preliminary Measurements of the Distribution of the Velocity of a Fluid in the immediate Neighbourhood of a plane smooth Surface. Verh. d. Kon. Akad. v. Wetenschap. te Amsterdam (1) XIII, Nr. 3 (Meded. Nr. 5, uit het Labor. voor Aerodyn. en Hydrodyn. der Techn. Hoogesch. te Delft), S. 32; B. G. van der Hegge Zijnen, Measurements of the Velocity Distribution in the boundary Layer along a plane Surface. Thesis Delft 1924. (Mededel. Nr. 6 uit het Labor. voor Aerodyn. en Hydrodyn. der Techn. Hoogesch. te Delft), S. 256.
25) A. H. Gibson, On the flow of water trough pipes and passages. Proc. Roy. Soc. **83**, 366, 1910.
26) G. Lechner, Untersuchungen der Turbulenz bei Wasser und Quecksilber beim Fließen durch spiralförmig gewundene Kapillaren. Ann. d. Phys. **42**, 614, 1913.

27) L. Schiller, Rauhigkeit und kritische Zahl. Ein experimenteller Beitrag zum Turbulenzproblem. Zeitschr. f. Phys. 3, 412—416, 1920.
28) —, Über den Strömungswiderstand von Rohren verschiedenen Querschnitts und Rauhigkeitsgrades. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3, 2—13, 1923.
29) K. Fromm, Strömungswiderstand in rauhen Rohren. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3, 339—358, 1923.
30) C. Schaefer u. G. Heisen, Experimentelle Beiträge zur Strömung von Flüssigkeiten in Röhren. Zeitschr. f. Phys. 12, 165, 1923.
31) E. Becker, Strömungsvorgänge in ringförmigen Spalten und ihre Beziehungen zum Poiseuilleschen Gesetz. Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, Heft 48, 1907.
32) R. Winkel, Die Wasserbewegung in Leitungen mit Ringspalt-Durchflußquerschnitt (Labyrinthdichtungen). Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3, 251—257, 1923.
33) Th. Lonsdale, The Flow of Water in the Annular Space between two Coaxial-Cylindrical Pipes. Phil. Mag. (6), 46, 163—169, 1923.
34) L. Hopf, Turbulenz bei einem Flusse. Münchener Dissert. Leipzig 1910 (auch Ann. d. Phys. (4) 32, 777—808, 1910).
35) M. M. Couette, Etudes sur le Frottement des Liquides. Ann. d. Ch. et Phys. (6) 21, 433, 1890.
36) Mallock, Determination od the Viscosity of Water. Proc. Roy. Soc. 45, 126—132, 1888.
37) Mallock, Experiments on Fluid Viscosity. Phil. Trans. (A) 187, 41.
38) G. J. Taylor, Stability of a Viscous Liquid contained between two rotating Cylinders. Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 223, 289—343, 1923.
39) Bazin, Mém. prés. par. div. sav. 32, Nr. 6, 1902.
40) Christen, Zeitschr. f. Gewässerkunde 6, 175, 1904.
41) Th. v. Kármán, Über laminare und turbulente Reibung. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1, 233—251. 1921.
42) Williams, Hubbel and Fenkell, Am. Soc. Civ. Eng. Trans. 47, 182, 1902
43) Saph and Schoder, ebenda S. 312.
44) Mills, ebenda S. 204.
45) T. E. Stanton, The Mechanical Viscosity of Fluids. Proc. Roy. Soc. London (A) 85, 366, 1911.
46) Stanton, Marshall and Bryant, Proc. Roy. Soc. London 97, 413, 1920.
47) Barker, Proc. Roy. Soc. 101, 435, 1922.
48) H. Latzko, Der Wärmeübergang an einen turbulenten Flüssigkeits- oder Gasstrom. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1, 268, 1921.
49) Zeeman, Ak. v. Wetenschap. te Amsterdam. Nat. k. Afd. 25, 1366, 1916.
50) Zemplén u. Pogány, Ann. d. Phys. 49, 39, 1916.
51) Ombeck, Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. Heft 158/159, 1914.
52) Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) 91, 46, 1915.
53) Schiller, Phys. Zeitschr. 26, 476, 1925.
54) Jakob u. Erk, Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. 267, 1924.
55) Hopf, Die Messung der hydraulischen Rauhigkeit. Zeitschr. für angew. Math. u. Mech. 3, 329, 1923
56) v. Mises, Elemente der technischen Hydromechanik. I 1914, S. 62.
57) Grindley und Gibson, Proc. Roy. Soc. A. 80, 114, 1907.

(Eingegangen 30. Juli 1925).

BESPRECHUNGEN.

Bruno Bauch, Das Naturgesetz. Ein Beitrag zur Philosophie der exakten Wissenschaften. (Wissenschaftliche Grundfragen. Philos. Abhandl. herausgegeben von K. Hönigswald. I.) Gr.-8°. VII u. 76 S. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1924. M. 2.80.

Bauch gibt vom Standpunkte der Marburger Schule aus eine Analyse des Naturgesetzes. Zunächst scheidet er es von der Regel. Die Regel ist subjektsbezogen. Das Naturgesetz ist durch die subjektsunbezogene Sachnotwendigkeit bestimmt. Naturgesetze sind keine real-wirklichen Gegenstände, aber auch keine bloßen Abstraktionen, keine bloßen Namen. Seinem Typus nach ist das Naturgesetz Begriff, aber ein Begriff besonderer Art. Der Begriff ist im allgemeinen die Allheit der Bedingungen seiner Besonderheiten, das Naturgesetz ist nur die Allheit der Bedingungen **der** Besonderheiten, die zugleich Einzelnes sind. Das Besondere ist unwiederholbar, das Einzelne ist wiederholbar. Ist das Naturgesetz Begriff, so ist es wie jeder Begriff funktional, d. h. jeder Begriff ist als Bestimmender bestimmt, als Prinzip der Zusammengehörigkeit, der Zuordnung. Es ist endlich auch die Voraussetzung der Naturbegreiflichkeit.

In diesen wenigen Worten läßt sich weder der reiche Inhalt noch die exakte Form wiedergeben. Ich bin nun zwar mit vielem, was Bauch sagt, nicht einverstanden. So meine ich z. B., daß die Regelmäßigkeit von Naturerscheinungen auf Gesetzlichkeit beruht, daß es noch mehr Voraussetzungen der Naturbegreiflichkeit gibt. Aber trotzdem wäre es gut, wenn auch mancher Physiker die Schrift läse, weil es in Wahrheit wissenschaftliche Philosophie ist. In einer Zeit, wo die Weltanschauungsjournalistik ihre Blüten treibt, und wo jeder Nichtphilosoph alle allgemeinen Gedanken, die er sich gebildet hat, für Philosophie hält, kann man derartigen Arbeiten nur recht viele Leser gerade in nichtphilosophischen Kreisen wünschen.

Aloys Müller.

W. Ludwig, Lehrbuch der darstellenden Geometrie. Dritter Teil. Das rechtwinkelige Zweitafelsystem. Axonometrie, Perspektive. 8°. 169 Seiten, 47 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 5.70.

Gerade der dritte Band dieses Werkes kann einem Studierenden der Physik wohl empfohlen werden. In kurzer und übersichtlicher Weise werden darin zunächst die geometrischen Eigenschaften von Schraubenlinien und Schraubenflächen, sowie einiger anderer häufig auftretender räumlicher Gebilde behandelt. Die anschauliche Auffassung tritt dabei in den Vordergrund, so daß eine sorgfältige Lektüre des Buches eine Förderung des räumlichen Vorstellungsvermögens vermittelt, dessen Mangel sich bei der Auffassung verwickelter Konfigurationen, etwa in gewissen Teilen der Mechanik der Kontinua oder der Elektrodynamik, sehr leicht dem Fortschritt des Verständnisses störend entgegenstellt. Im zweiten Abschnitt sind die sog. axonometrischen Abbildungsmethoden besprochen. Diese finden bekanntlich ihrer Anschaulichkeit wegen zunehmende Verbreitung, weswegen es nicht unnützlich ist, ihre geometrischen Prinzipien einmal zu durchdenken und dabei einzusehen, daß es keiner beson-

deren Mühe bedarf, auch richtige Bilder zeichnen zu können.

Den Schluß des Werkes bilden die Gesetze der Zentralprojektion und ihre Anwendung auf perspektivisches Zeichnen und die Grundlagen der Photogrammetrie, die allerdings etwas kurz weggekommen ist.

Das Ziel, das sich der Verfasser gesteckt hat: „Freude an der Gestalt" zu erwecken, wird bei einem einigermaßen darauf eingestellten Leser sicher erreicht werden und vielfache Früchte tragen. v. Sanden.

A. Speiser, Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, mit Anwendungen auf algebraische Zahlen und Gleichungen sowie auf die Kristallographie. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen. V.) 8⁰. VIII u. 194 S. Berlin, Julius Springer. 1923. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Die Theorie der endlichen Gruppen ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen mehrerer Forscher erheblich gefördert worden, und so ist eine neue Darstellung dieser Disziplin von dem gegenwärtig erreichten Standpunkt sehr zu begrüßen. Die Darstellung, welche Speiser — der selbst an der Forschung in dieser Theorie beteiligt ist — in dem vorliegenden Buche gibt, hat überdies den Vorzug, daß sie durch ihre gedrungene und übersichtliche Form den Leser anregt und ihn mit schnellen Schritten in die Begriffswelt der Theorie hineinführt. Z. B. wird der Gedankengang der Galoisschen Gleichungstheorie auf wenigen Seiten in vorbildlicher Einfachheit und Übersichtlichkeit entwickelt.

So ist das Buch besonders zum Studium geeignet. Insbesondere liefert es dem Leser auch eine gute Orientierung über die einschlägige Literatur und über die gegenwärtig in der Theorie der endlichen Gruppen vorliegenden Probleme, so daß er befähigt wird, selbständig auf diesem wichtigen und schönen Gebiete der Mathematik mitzuarbeiten. P. Bernays.

O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. 2., verb. und verm. Aufl. IV. Bd., 1. Abtlg.: Das konstante elektrische Feld. Herausgegeben von G. Schmidt. 8⁰. 28 Bogen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. Geh. M. 14.—, geb. M. 16.—.

Die großen Vorzüge des Chwolsonschen Lehrbuches haben wir bei der Besprechung der vorhergehenden Bände genügend gewürdigt und hervorgehoben. Auch der vorliegende IV. Band zeigt diese sehr deutlich. In der Einleitung begründet Chwolson zunächst die Einteilung des IV. Bandes in 1. Konstantes elektrisches Feld, 2. Konstantes Magnetfeld und 3. Veränderliches magnetisches (elektromagnetisches) Feld. — Ausgehend von den Eigenschaften des konstanten elektrischen Feldes (1. Kap.) werden im 2. Kapitel die Quellen des elektrischen Feldes behandelt. Beide Kapitel lesen sich leicht und verständlich. Es berührt uns sehr angenehm, daß Chwolson sehr modern und überaus geschickt diese beiden Abschnitte ordnet und behandelt. Im 3. Kapitel werden die Wirkungen des elektrischen Feldes auf die in demselben befindlichen Körper gewürdigt. Auch hier wird die große Fülle von Tatsachen und Beweisen wohl geordnet und klar begründet. Im folgenden Kapitel „Elektrische Messungen" werden diese zwar knapp, aber sehr präzise geboten. Das Schlußkapitel handelt von der Elektrizität der Atmosphäre. Es werden die Methoden und Resultate der Untersuchung des Erdfeldes geschildert, Erscheinungen, die auf demselben beruhen, und vor allem wird der Stand der Theorien der erdelektrischen Erscheinungen mustergültig wiedergegeben. — Die reiche Angabe der Literatur am Ende jedes Kapitels ist überaus praktisch. Wir können diesen neuesten Band des Chwolsonschen Lehrbuches in seinem Schmidtschen Gewande jedem, der sich für Physik interessiert, nur wärmstens empfehlen. Karl Bergwitz.

Joh. v. Kries, Immanuel Kant und seine Bedeutung für die Naturforschung der Gegenwart. 8⁰. IV u. 127 S. Berlin, J. Springer. 1924. M. 3.90.

J. v. Kries hält Kant noch immer für einen großen Naturforscher. Er gibt nur zu, daß Kant nicht beobachtet habe. Aber es läßt sich zeigen, daß Kant neue Behauptungen über physikalische Dinge aufstellte, die er kinderleicht an der Erfahrung hätte prüfen können. Es fehlte ihm also der Sinn für Erfahrung. Dazu kommt, was v. Kries gar nicht berücksichtigt, daß Kant ebensowenig Sinn und Befähigung zum mathematischen Erfassen physikalischer Probleme besaß. Nur eine eigenartige Fähigkeit für untheoretisches, anschauliches mechanisches Denken war ihm eigen. Daher seine Erfolge gerade in Fragen der Mechanik.

Was die Naturphilosophie angeht, so findet v. Kries eine Anzahl von Widersprüchen zwischen Kant und der modernen Physik. Er löst sie durch den Hinweis auf die doppelte Natur unseres Wirklichkeitserkennens: die sinnliche Wahrnehmung und die intellektuelle Erfassung. Kant berücksichtigt nach ihm nur die erste, die Physik dagegen die zweite. Ich glaube nicht, daß diese Lösung zutrifft. Einige der gefundenen Widersprüche sind solche zwischen physikalischen Behauptungen Kants und der Physik, scheiden also zugunsten der Physik aus. Die übrigen lösen sich durch die Einsicht, daß Physik und Philosophie es mit verschiedenen Gegenstandsschichten zu tun haben.

Aloys Müller.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Wien Dr. G. Kirsch für Radioaktivität und Atombau, an der Universität Königsberg Dr. Robert Schmidt für reine Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie an der Universität Göttingen Dr. G. Jander zum a. o. Professor ebenda, die Privatdozenten für Mathematik Dr. Gabriel Szegö an der Universität Berlin und Studienrat Dr. Fr. Willers an der Technischen Hochschule Berlin zu a. o. Professoren an den gleichen Hochschulen, Dr. E. Tagliatti zum a. o. Professor für Geometrie an der Universität Zürich, der Privatdozent für chemische Technologie speziell Herstellung von Explosivstoffen an der Technischen Hochschule Budapest Dr. Aladar v. Vajdaty zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität München Dr. Hans Heinrich Schlubach zum planmäßigen a. o. Professor für spezielle organische Chemie an der Universität Hamburg.

Gestorben: Der frühere ord. Honorarprofessor für Mathematik an der Universität Jena Hofrat Dr. Gottlob Frege.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 17. | 1. September 1925. | 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 19 am 10. September 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz.

Von W. Kaufmann und E. Pokar.

Eine kurze Mitteilung zu dem in der Überschrift genannten Thema hat der eine von uns (W. K.) vor zwei Jahren in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlicht. Wir teilen hier die Gesamtresultate sowie die angewandte Methode[2]) etwas ausführlicher mit, und zwar unter Voranstellung der Hauptresultate:

Es gelangten zwei magnetisch sehr verschiedene Eisenproben zur Untersuchung, nämlich ein magnetisch sehr harter Draht von 0,015 cm Dicke und ein magnetisch weiches „hochlegiertes" Eisenblech mit 4,27 Proz. Siliciumgehalt von 0,008 cm Dicke. Im Folgenden werden beide als *Fe* I und *Fe* II unterschieden[3]).

In den Fig. 1—4 sind die statischen und die für 500 Perioden/Sek. erhaltenen Hysteresiskurven wiedergegeben, und zwar in Fig. 1—3 für *Fe* I für drei verschiedene Feldamplituden, Fig. 4 für *Fe* II nur für eine einzige Amplitude. *Fe* II wurde auch noch für 250 Per./Sek. untersucht; das Resultat war, wie zu erwarten, das gleiche.

Der Wirbelstromeinfluß beträgt für *Fe* I höchstens etwa 1 Proz. Feldkorrektion und ist in den Kurven bereits berücksichtigt. Bei *Fe* II ist er wegen dessen geringerer Dicke gänzlich zu vernachlässigen.

Das Resultat läßt sich wohl dahin verallgemeinern, daß bis zu einer Frequenz von 500 Per./Sek. die Hysteresisschleife des Eisens dieselbe ist, wie bei langsamer Feldänderung (statische Magnetisierung). Die Abweichungen liegen innerhalb der Meßfehler. Die Vermutung liegt nahe, daß auch bei noch höheren Frequenzen bis zu einigen Tausend pro Sekunde die Abweichungen noch geringfügig sein werden und daß auch noch für andere (extrem weiche) Eisensorten ähnlich geringe oder keine Abhängigkeit der Magnetisierungskurve von der Frequenz gefunden

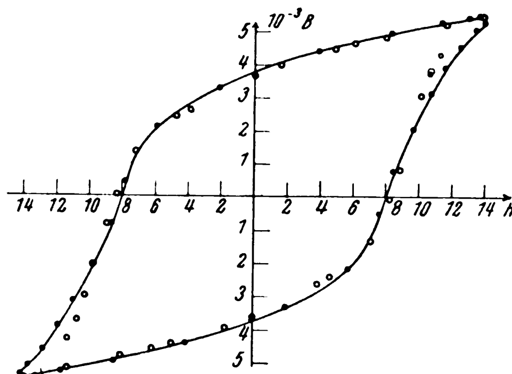


Fig. 1.

1) Phys. Zeitschr. **24**, 504, 1923.

2) Ausführliche Beschreibung der Methode (unter der Bezeichnung „Methode II") in der Königsberger Dissertation von E. Pokar aus dem Jahre 1924. Die hier mitgeteilten Versuche an legiertem Blech sind erst nach Abschluß der Dissertation ausgeführt. Die dort mitgeteilten Versuche an dem Drahtring (*Fe* I) sind nach einer Methode ausgeführt, die dort als Methode I bezeichnet ist und später zugunsten der einfacheren Methode II verlassen ist. Eine in der Dissertation noch beschriebene Versuchsreihe an dem durch Ausglühen weicher gemachten Drahtring ist ersichtlich durch Wicklungskurzschluß entstellt. Eine Wiederholung konnte aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

3) Wir verdanken die benutzten Eisenproben dem freundlichen Entgegenkommen der Telefunken-Gesellschaft in Berlin und des Eisenhüttenwerks Thale i. Harz.

werden wird. Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht genommen, sobald die Frage der Beschaffung genügend fein unterteilten Materials gelöst sein wird. Wenn frühere Beobachter[1]) zu abweichenden Resultaten, also mehr oder weniger starker Abhängigkeit der Magnetisierungskurven von der Frequenz (bis zu 500 Per./Sek.)

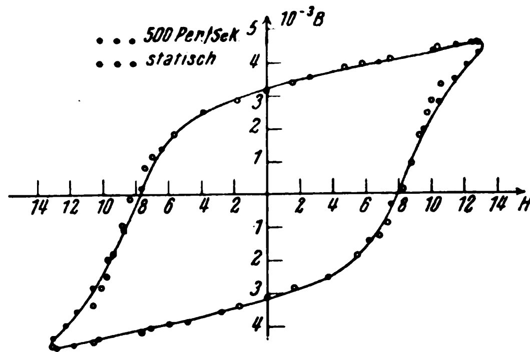


Fig. 2.

gelangt sind, so liegt dies neben etwaigen sonstigen Unsicherheiten der Methoden wohl hauptsächlich an Nichtbeachtung des sehr starken Temperatureinflusses auf die Magnetisierung; infolge der starken Wärmeentwicklung durch Hysterese- und Wirbelstromverluste bei Hochfrequenz befand sich aber die untersuchte Eisenprobe hier stets auf viel höherer Temperatur als bei der Messung der statischen Kurve. Über

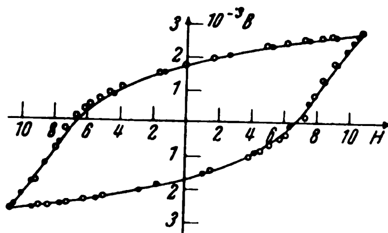


Fig. 3.

die Vermeidung dieses Fehlers siehe weiter unten.

Methode. Die Kurven für hohe Frequenz wurden Punkt für Punkt mittels einer Joubertschen Kontaktscheibe aufgenommen, die sich auf der Achse des mit 2500 U/min laufenden Wechselstromgenerators befand. Der Generator wurde von einem Gleichstrommotor angetrieben. Er lieferte 12 Perioden pro Umlauf, also 500 Per./Sek. Die Scheibe hatte bloß eine Kontaktstelle, es kamen also nur die Momentanwerte jeder zwölften Periode zur Messung. Die Kontaktdauer betrug bei 0,4° Winkelbreite des Kontaktstückes etwa 0,013 Periode. Zur Messung gelangten die Momentanspannungen an zwei Widerständen w_1 und w_2, von denen der erstere vom Erregungsstrom des Feldes, der letztere von dem in einer Sekundärwicklung vom magnetischen Kraftflusse induzierten Sekundärstrom durchflossen war. Zur Spannungsmessung diente ein Quadrantelektrometer[1]). Die unvermeidlichen Schwankungen in der Güte und Dauer des Kontaktes waren also unschädlich. Zur Unwirksammachung etwaiger Isolationsverluste

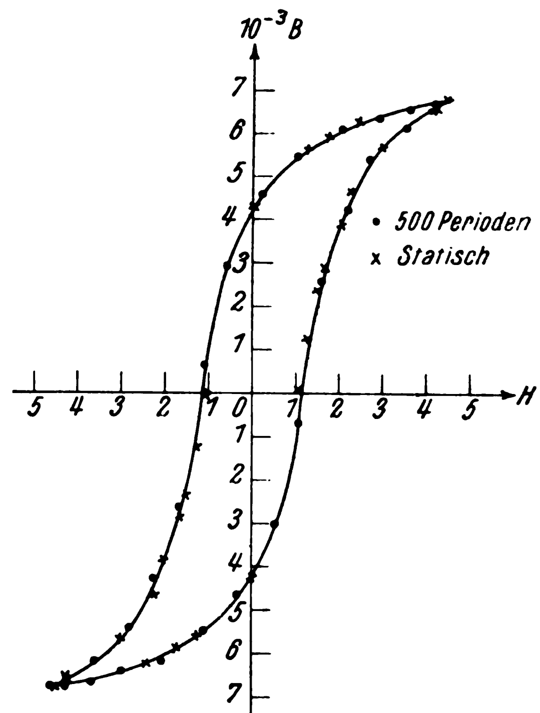


Fig. 4.

diente eine den Quadranten parallel geschaltete Kapazität von etwa 50 cm.

Fig. 5 zeigt das Schaltungsschema. Der zu untersuchende Eisenkörper bildet einen geschlossenen magnetischen Kreis, und zwar bei *Fe* I einen aus dem Drahte gewickelten Kreisring von 7,04 cm Außen- und 4,0 cm Innendurchmesser, 330,3 g Eisengewicht, $q = 2,28$ cm² Eisenquerschnitt und $u = 18,62$ cm mittlerem Umfang. Bei *Fe* II waren 4×93 Blechstreifen von $5,5 \times 1,1$ cm zu einem quadratischen Gebilde, ähnlich dem Kerne eines Transformators zusammengesetzt; der mittlere Kraftlinienweg

1) Literatur s. Winkelmanns Handb. d. Phys. 2. A, Bd. 5, 220ff. und Graetz' Handb. d. Elektr. u. d. Magn. Bd. 4, 320.

1) Benutzung des Elektrometers in ähnlicher Schaltung zuerst bei Hopkinson, Wilson und Lydall, Proc. Roy. Soc. London 53, 352. 1893.

betrug $u = 17{,}60$ cm, der Eisenquerschnitt $q = 0{,}818$ cm². Die in Fig 5 der Übersichtlichkeit halber getrennt gezeichneten Wicklungen n_1 und n_2 waren in Wirklichkeit bei *Fe* I gleichmäßig über den ganzen Ring, bei *Fe* II über die vier Seiten des Quadrates verteilt. Zur möglichsten Herabdrückung der Temperaturerhöhung diente ein Ölbad. Die Windungszahlen betrugen bei *Fe* I: $n_1 = 955$ $n_2 = 75$, bei *Fe* II: $n_1 = n_2 = 160$.

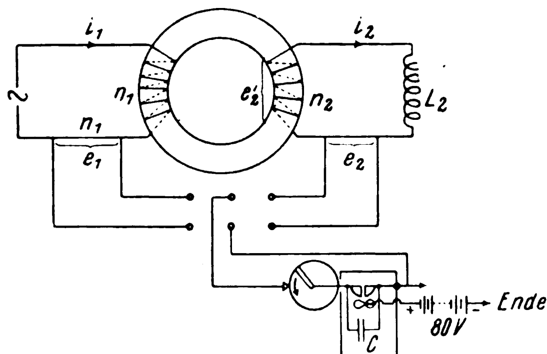


Fig. 5.

Da das Elektrometer zur Messung der die beiden Wicklungen durchfließenden Momentanströme i_1 und i_2 diente, so erfolgte seine Eichung direkt in Stromwerten, indem ein mittels Präzisionsamperemeters gemessener Gleichstrom durch w_1 oder w_2 geleitet wurde. Dasselbe Amperemeter maß auch den Erregungsstrom bei der Aufnahme der statischen Magnetisierungskurve, so daß die relativen Feldwerte unmittelbar vergleichbar waren. Die Induktionen wurden bei der statischen Aufnahme mittels eines ballistischen Galvanometers gemessen. Um die Gleichheit der Temperaturverteilung zu gewährleisten wurde vor jeder Messung eines Punktes der statischen Kurve das Eisen längere Zeit mittels des Hochfrequenzstromes magnetisiert, dann zwecks vorheriger Entmagnetisierung dieser innerhalb einiger Sekunden auf Null herabgemindert, sodann mittels eines Umschalters die Primärwindung an Gleichstrom gelegt und ein ballistischer Ausschlag mit Hilfe einer dritten Wicklung gemessen.

Zur Messung bei Hochfrequenz wurde von der von dem Einen von uns[1]) entwickelten Beziehung Gebrauch gemacht, durch die es erreicht wurde, daß der Strom im Sekundärkreise bis auf ein 10 Proz. im Durchschnitt nicht überschreitendes Korrektionsglied dem Kraftflusse φ selbst, statt, wie bei früheren Beobachtern seinem Differentialquotienten $d\varphi/dt$ proportional wurde. Dadurch wurde auch der einer graphischen Integration anhaftende Fehler entsprechend reduziert.

Zur Theorie. Nach bekannten Formeln ist:

Die magnetische Feldstärke:

$$H = 0{,}4\,\pi\,(n_1 i_1 + n_2 i_2)/u, \tag{1}$$

der Schwund des Kraftflusses:

$$-d\varphi/dt = 10^8 \cdot e'_2/n_2, \tag{2}$$

wobei e'_2 die Spannung an den Enden der Sekundärwicklung. Im Sekundärkreis sei nun, das ist das Wesentliche der neuen Anordnung, eine Induktivität L_2 eingeschaltet. Dann ist, wenn W_2 der Gesamtwiderstand im Sekundärkreis:

$$e'_2 = i_2 W_2 + L_2 \cdot di_2/dt = -10^{-8} \cdot n_2 \cdot d\varphi/dt. \tag{3}$$

Sei $t = 0$ für $i_2 = 0$, dann wird durch Integration:

$$-10^{-8}\,n_2(\varphi_t - \varphi_0) = L_2 i_2 + W_2 \int_0^t i_2\,dt. \tag{4}$$

Nach Erreichung des stationären Schwingungszustandes ist für eine ganze Periode $t = T$ und $\varphi_T = \varphi_0$ $i_T = i_0 = 0$ (der Index 2 im folgenden bis zu Gl. (12) fortgelassen) $\int_0^T i_2\,dt = 0$.

War der Ring anfangs entmagnetisiert und ist der Übergang in den stationären Zustand ein stetiger, so verläuft die φ-H-Kurve oberhalb und unterhalb des Nullpunktes gleichartig und es ist:

$$\varphi_{\frac{T}{2}} = -\varphi_0 \text{ und } i_{\frac{T}{2}} = -i_0 = 0, \tag{5}$$

also wird für $t = T/2$:

$$10^{-8}\,n\,\varphi_0 = \frac{W}{2}\int_0^{T/2} i\,dt \tag{6}$$

oder in (2) eingesetzt:

$$\frac{-10^{-8}\,n}{L}\,\varphi = i - \frac{W}{L}\left[\frac{1}{2}\int_0^{T/2} i\,dt - \int_0^t i\,dt\right]. \tag{7}$$

Berücksichtigt man noch, daß

$$i_t = -i_{T/2+t} \text{ also, } \int_0^t i\,dt = -\int_{T/2}^{T/2+t} i\,dt, \tag{8}$$

so wird nach einigen Zwischenrechnungen der Integralausdruck in (7) zu $-\frac{1}{2}\int_t^{T/2+t} i\,dt$ und

$$\frac{-10^{-8}\,n}{L}\cdot\varphi = i_2 - \frac{W}{2L}\int_t^{T/2+t} i\,dt. \tag{9}$$

1) W. Kaufmann, Zeitschr. f. Phys. 5, 317, 1921.

α (Grad)	i_1	i_2	$\int_0^\alpha i_2 d\alpha$	$\int_\alpha^{15+\alpha} i_2 d\alpha = j$	$\frac{W}{12LU} \cdot j$	$\frac{10^{-8} n_2 \varphi}{L} = z$	$B = \varphi/q$	H
0	+ 0,115	+ 0,000	0	+ 10,1	+ 0,20	— 0,20	— 1200	+ 7,45
0,4	0,128	0,110	0,02	10,1	0,20	— 0,09	— 530	7,71
1,4	0,157	0,318	0,225	9,7	0,19	+ 0,13	+ 760	8,49
2,4	0,192	0,523	0,63	8,9	0,17	0,35	2050	9,74
3,4	0,223	0,674	1,22	7,9	0,15	0,52	3050	10,93
4,4	0,244	0,781	1,95	6,2	0,12	0,66	3870	11,76
5,4	0,264	0,876	2,77	4,6	0,09	0,79	4600	12,55
6,4	0,283	0,918	3,87	2,4	0,05	0,87	5100	13,59
7,4	0,291	0,927	4,79	+ 0,6	+ 0,01	0,92	5400	14,07
8,4	0,287	0,912	5,71	— 1,3	— 0,02	0,94	5500	13,83
9,4	0,272	0,867	6,60	3,1	0,06	0,93	5450	13,11
10,4	0,243	0,805	7,44	4,7	0,09	0,89	5250	11,59
11,4	0,187	0,719	8,19	6,2	0,12	0,84	4420	8,41
12,4	0,109	0,603	8,85	7,6	0,15	0,75	4400	4,01
13,4	0,000	0,389	9,35	8,6	0,17	0,56	3280	— 1,97
14,4	— 0,078	0,178	9,63	9,1	0,18	0,36	2120	— 5,89
15,0	— 0,115	0,000	10,13	— 10,1	— 0,20	+ 0,20	1170	— 7,45

Nach (9) ist also φ in erster Annäherung proportional i_2, wenn man W/L und T genügend klein, also die Frequenz genügend hoch macht; letztere Bedingung ist die wichtigere, da man für eisenfreie Induktivitäten handlicher Größe W/L nicht unter etwa 100 bis 200 Ohm pro Henry herabdrücken kann. Da der Integralwert zwischen etwa 0 und $\bar{i} \cdot T/2$ schwankt (wo $\bar{i}$ der Mittelwert von i), so kommt es darauf an, daß

$$WT/4L \text{ klein gegen 1 ist.} \qquad (10)$$

Für $W/L = 100$ und $T = 1/500$ wird der Ausdruck (10) gleich 0,05, die Bedingung ist also erfüllt, für die graphische Integration genügt ein ganz rohes Verfahren.

Statt t führt man besser den Drehwinkel α ein durch

$$d\alpha/dt = 360\,\mathrm{U}/60 = 6\,\mathrm{U}. \qquad (11)$$

Der Zeit T entspricht ein Winkel $\alpha_0 = 30^0$. Gleichung (9) geht über in (die Indizes sind hier wieder beigefügt):

$$\varphi_\alpha = \frac{L_2}{n_2} \cdot 10^8 \left[i_2 - \frac{W_2}{12 L_2 U} \int_\alpha^{15^0+\alpha} i_2 d\alpha \right], \qquad (12)$$

wobei α die Winkelstellung des Kontakthebels.

Fig. 6 gibt die vollständigen Ergebnisse einer Hochfrequenzmessung, und zwar derjenigen, aus der sich das in Fig. 2 dargestellte Endresultat ergibt. Die hier in einer Halbperiode vereinigten Punkte gehören (abwechselnd) zwei aufeinander folgenden Halbperioden an und sind durch Verschieben um 15^0 in einer Halbperiode vereinigt. Die Stetigkeit des Kurvenzuges ist eine Kontrolle der Meßgenauigkeit. Wie man sieht, weicht die Kurve für i_1 von einer Sinuskurve sehr stark ab. Es liegt dies an der sehr ungünstigen Nutenform des Generators[1]). Durch Zwischenschaltung eines Resonanzkreises konnte die Kurvenform zwar verbessert, aber wegen der verzerrenden Wirkung des Eisens doch nicht ganz sinusförmig erhalten werden. Für die beabsichtigte Unter-

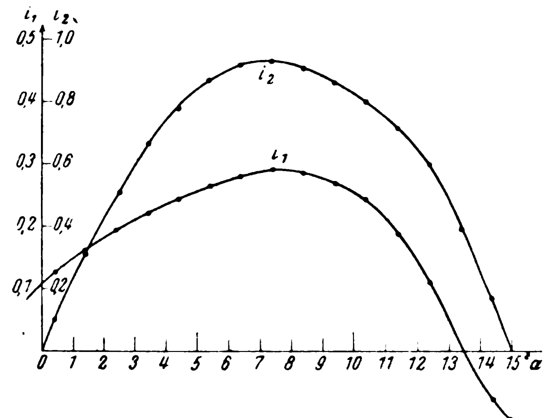


Fig. 6.

suchung bei höheren Frequenzen sind die Abweichungen der Generatorkurve von Vorteil, da man durch geeignete Resonanzkreise leicht Oberschwingungen herausgreifen kann. Die obige Tabelle illustriert die Berechnung mittels der weiter oben mitgeteilten Konstanten und $W_2 = 5{,}9$ Ohm.

1) Vgl. W. Kaufmann l. c.

(Eingegangen 27. Juli 1925.)

Das Darcysche Filtergesetz.

Von Otto Emersleben.

§ 1. Stand des Problems.

Das Darcysche Gesetz, das die Filterbewegung von Wasser durch undicht gelagerte feste Stoffe (Sand usw.) beschreibt, erfreut sich trotz seiner großen technischen Bedeutung (als Grundlage für die Berechnung der Grundwasserbewegung) nicht allgemeiner Anerkennung. Während nach diesem Gesetz die Filtergeschwindigkeit proportional dem „Gefälle" der Flüssigkeit ist, neigen einige Hydrologen dazu, mit Rücksicht auf Unstimmigkeiten, die die Anwendung dieses Gesetzes angeblich zur Folge hat, andere Abhängigkeiten zwischen Geschwindigkeit und Gefälle als richtig anzusehen, indem sie das Gefälle z. B. einer nicht ersten Potenz oder einem Polynom der Geschwindigkeit proportional setzten.

Grobe Diskrepanzen zwischen den Folgerungen der neuen Filtergesetze und der Erfahrung ergaben sich bisher nicht ebenso häufig wie bei den Folgerungen aus dem Darcyschen Gesetz; doch muß man sich hüten, hieraus auf die größere Richtigkeit der neuen Gesetze zu schließen, da

1. bei einem weniger einfachen Gesetz wenigstens eine anpassungsfähige Konstante mehr zur Verfügung steht,
2. ein weniger einfaches Filtergesetz infolge mathematischer Schwierigkeiten die Berechnung der für die Praxis wichtigen Fälle der Grundwasserbewegung vielfach nicht zuläßt, so daß ein Vergleich mit der Erfahrung de facto nur in sehr geringem Umfang erfolgt.

Der letzterwähnte Umstand führt vielfach dazu, das Darcysche Gesetz auch da noch anzuwenden, wo man es für falsch hält. Gerade deshalb scheint mir der Hinweis wichtig, daß das Darcysche Gesetz selbst — unter den für die Praxis wichtigen Bedingungen — als richtig angesehen werden kann; daß ein großer Teil der bei seiner Anwendung erhaltenen Widersprüche auf falscher Anwendung dieses Gesetzes beruht (indem man seine Gültigkeit beispielsweise auf Filterbewegungen von veränderlichem Querschnitt so ausdehnt, daß dabei die Kontinuitätsbedingung der Flüssigkeit verletzt wird).

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die hier angedeuteten Fragen eingehender behandelt — vgl. auch Herrn Koschmieders kritische Bemerkungen[1]) über die Gesetze von Darcy und Dupuit — und physikalisch einwandfreiere Methoden angegeben, mit deren Hilfe die Grundwasserbewegung unter Beibehaltung des — hinreichend eingeschränkten — Darcyschen Gesetzes beschrieben werden kann.

Auf die Begründung dieses Gesetzes war ich damals nicht eingegangen — dies soll in dieser Arbeit geschehen. „Begründung" in dem Sinn, daß ich es aus den hydrodynamischen Grundgleichungen ableite, und zwar durch eine mikroskopische Betrachtungsweise, bei der ich die Strömungsvorgänge in der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Sandkörnern untersuche.

§ 2. Methode der vorliegenden Arbeit.

Die hydrodynamischen Grundgleichungen lassen dabei in der Stokesschen Form die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Druckgefälle ohne weiteres erkennen. Bereitet ihre Integration aber bereits bei einfachen dreidimensionalen Problemen große Schwierigkeiten, so werden diese in dem vorliegenden Fall noch bedeutend erhöht. Daher wird die Struktur der Filterschicht in drei Punkten vereinfacht gedacht, für diese Ersatzfilterschicht das Gleichungssystem vollständig gelöst und die Konstante des Darcyschen Gesetzes bestimmt:

1. Würde man die Sandkörner als Kugeln von gleichen Radien annehmen, was um so besser zutrifft, je gleichmäßiger die Geschwindigkeit der (Wasser- oder Luft-) Strömung gewesen ist, als der Sand sich aus dieser absetzte, und ferner:
2. voraussetzen, daß sie so gleichmäßig verteilt sind, daß ihre Mittelpunkte in den Gitterpunkten eines Raumgitters liegen — irgendeine Annahme über die Anordnung muß ja gemacht werden —, so lassen sich die auftretenden Verhältnisse (Strömungsgeschwindigkeit, Durchflußmenge usw.) mit Hilfe Epsteinscher Zetafunktionen beschreiben, wie aus allgemeinen diese Funktionen betreffenden Sätzen[2]) folgt. Wir werden diese Rechnungen als zu umständlich hier nicht bringen, sondern statt dessen weiterhin annehmen:
3. Es werden die in der Stromrichtung liegenden Körner zu Kreiszylindern zusammengefaßt. Auf diese Weise ergibt sich eine zweidimensionale Aufgabe.

1) O. Emersleben, Wie fließt das Grundwasser? Bautechnik **2**, 73—76, 1924. (Im folgenden als „W" mit Seitenzahl zitiert.)

1) H. Koschmieder, Die Bewegungsgesetze und die Mengenbestimmung des Grundwassers. Gesundheitsingenieur **46**, 49—52 u. 93—94, 1923.

2) O. Emersleben, Gitterpotentiale und Zetafunktionen. Diss. Göttingen 1922 (im folgenden mit „D" bezeichnet). S. 16—21.

Jetzt läßt sich die vorhin verworfene Vereinfachung mit gutem Erfolg einführen: Ich nehme an, daß die (gleichgroßen) Zylinder gleichmäßig verteilt sind, so daß ein Schnitt senkrecht zur Stromrichtung (also auch senkrecht zur Richtung der Zylindererzeugenden) die Zylinderachse in den Gitterpunkten eines ebenen quadratischen Gitters schneidet (Fig. 1; r Zylinderradius, a Gitterabstand).

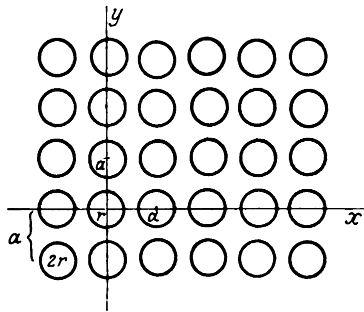


Fig. 1.

Auch die Beantwortung dieser zweidimensionalen Frage kann durch Epsteinsche Zetafunktionen geschehen, und zwar reicht die eine Funktion $Z\left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ x & y \end{matrix}\right|(2)_\delta$ zur Lösung des Problems aus. Es ist dies eine Funktion zweier Veränderlicher, die ich zur Erläuterung einiger Sätze meiner Dissertation und wegen ihres gleichzeitigen Interesses bei Torsionsfragen früher bereits numerisch berechnet habe[1]).

Da meine Dissertation vollständig nur in maschinegeschriebenen Exemplaren verleihbar ist und nur ein die Kristallphysik betreffender Teil von ihr gedruckt vorliegt[2]), werde ich die hier benötigten Hilfssätze im Anhang dieser Arbeit mitteilen, zumal da diese sich auf in der theoretischen Physik allgemein bedeutungsvollen Differentialgleichungen beziehen.

Die Kenntnis ungedruckter Teile meiner Dissertation ist zum Lesen der vorliegenden Arbeit nicht erforderlich, ebensowenig die der früheren Arbeit „W"[3]), dagegen ist zum Verständnis der Definition und einiger Eigenschaften der Zetafunktionen Bezugnahme auf die frühere Arbeit „Z 1"[2]) in dieser Zeitschrift Voraussetzung.

In bezug auf Literatur über das Darcysche Gesetz verweise ich jedoch neben einem kürzlich erschienenen Buch von Herrn Schultze[4]) auf die Arbeit „W".

Falls für manche Fragen der Sickerbewegung zäher Flüssigkeit durch Sand die hier gemachten Vereinfachungen zu weit gehen sollten — die Erscheinung, daß bei Kugeln jeder Flüssigkeitsteil teils durch Pässe fließen muß, in denen die Kugeln einander nahe liegen, teils in kugelferne Punkte gelangt, kommt hier nicht zur Geltung — gibt ein anderes zweidimensionales Problem die Lösung: in der oben beschriebenen regulären Zylinderanordnung bewege sich die Flüssigkeit z. B. senkrecht zur Richtung der Zylinderachsen. Auch hierbei würden Funktionen $Z\left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ x & y \end{matrix}\right|(s)$ die Lösung liefern.

1) D, 51—53 und Tafel 2.

2) O. Emersleben. Zetafunktionen und elektrostatische Gitterpotentiale. Physik. Zeitschr. **24**, 73—80 (im folgenden mit „Z 1" bezeichnet) u. 97—104 („Z 2"), 1923.

3) O. Emersleben, Wie fließt das Grundwasser? Bautechnik **2**, 73—76, 1924.

4) J. Schultze, Die Grundwasserabsenkung in Theorie und Praxis, Berlin 1924.

§ 3. Allgemeine Parallelbewegung zäher Flüssigkeiten.

Nach Stokes unterliegt der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ einer Flüssigkeit von der Zähigkeit μ, in der ein Druck p (als Ortsfunktion) herrsche, dem Differentialgleichungstripel:

$$\operatorname{grad} p = \mu \cdot \Delta \mathfrak{v} \tag{1}$$

und der Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0. \tag{2}$$

Soweit diese Gleichungen gültig sind, ergibt sich aus (1) Proportionalität zwischen Druckgefälle und (erster Potenz der) Geschwindigkeit. Mit Rücksicht auf die bei Filterbewegungen vorherrschende[1]) geringe Geschwindigkeit der Filterbewegung sollen für die Anwendung der vorliegenden Überlegungen die quadratischen Glieder der Eulerschen Grundgleichungen der Hydrodynamik zunächst fortfallen. Die halbquadratischen Glieder der Oseenschen Gleichungen können ebensogut wegbleiben, wie sich nach Überlegungen von H. Faxén[2]) zeigen läßt.

Findet die Bewegung der Flüssigkeit in zylindrischen Bereichen von beliebigem Querschnitt statt und wirkt der Druck ausschließlich in Richtung der Erzeugenden dieses Zylinderbereichs, die als z-Richtung eines kartesischen Koordinatensystems genommen wird, so ist

$$\operatorname{grad} p = \frac{\partial p}{\partial z} \cdot \mathfrak{z} \tag{3}$$

($\mathfrak{z}$ Einheitsvektor in der z-Richtung), also für die x- und y-Komponenten $\mathfrak{v}_x$ und $\mathfrak{v}_y$ der Geschwindigkeit:

$$\Delta \mathfrak{v}_x = 0, \tag{4a}$$

$$\Delta \mathfrak{v}_y = 0; \tag{4b}$$

dagegen für die z-Komponente $\mathfrak{v}_z$:

$$\Delta \mathfrak{v}_z = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}. \tag{4c}$$

Mit Rücksicht auf unendlich große äußere Reibung ist für den ganzen Rand des Bereichs:

$$\mathfrak{v} = 0. \tag{5}$$

1) Vgl. jedoch W, 74.

2) H. Faxén, Einwirkung der Gefäßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit. Diss. Uppsala 1921, 140—144.

Aus (5) und (4a) bzw. (4b) folgt nach bekannten Eindeutigkeitssätzen der Potentialtheorie:

$$\mathfrak{v}_x = 0, \tag{6a}$$

$$\mathfrak{v}_y = 0. \tag{6b}$$

Hieraus ergibt sich wegen (2):

$$\frac{\partial \mathfrak{v}_z}{\partial z} = 0. \tag{6c}$$

Es ist also $\mathfrak{v}_z = v(x, y)$ eine Funktion von zwei Veränderlichen, die der Differentialgleichung

$$\Delta v(x, y) = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \tag{7}$$

genügt[1]), wo $\frac{\partial p}{\partial z}$ also auch nur von x und y abhängen kann. Zur vollständigen Lösung braucht man diese Funktion nur für einen Querschnitt zu kennen. Da für alle Randpunkte

$$v = 0 \tag{8}$$

ist, ergibt sich $v(x, y)$ eindeutig.

Für den vorliegenden Fall kommt als Grenzbedingung in Frage, daß das Druckgefälle über den ganzen Querschnitt konstant ist:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -c, \tag{9}$$

so daß die Funktion $v(x, y)$ zweier Veränderlicher gesucht wird, die in dem ganzen Querschnitt des Zylinderbereichs zweimal differentiierbar ist, dort der Differentialgleichung

$$\Delta v = -\frac{c}{\mu} \tag{10}$$

genügt, nach dem Rande zu stetig ist und dort verschwindet.

Die durch (6a, b) und die Lösung von (7) bzw. (10) bestimmte laminare Flüssigkeitsbewegung erfüllt sogar die allgemeinen Bewegungsgleichungen einer inkompressiblen zähen Flüssigkeit. Und zwar bei Bewegung längs ruhender Wände unter der Randbedingung (8) für alle Ränder, bei Bewegung einiger der Zylinder mit der Geschwindigkeit v_n in Richtung der Zylindererzeugenden unter der Randbedingung

$v = 0$ an den ruhenden Rändern,
$v = v_n$ an dem dem Zylinder mit Geschwindigkeit v_n entsprechenden Rand. (8a)

Auch bei nicht-stationärer Bewegung zerfällt das Differentialgleichungsquadrupel in derselben Weise, nur ist auf der rechten Seite von (7) bzw. (10), wenn ϱ (nur jetzt) die Dichte bedeutet:

$$\frac{\varrho}{\mu} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \tag{7a}$$

zu addieren.

1) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsche Ausgabe von J. Friedel. Leipzig 1907, § 320.

Druck p und Geschwindigkeit v sind nur dann miteinander verträglich und bestimmen sich genau dann eindeutig, wenn sie beide von z unabhängig sind.

Diese Bedingungen gelten nicht nur für endliche Querschnitte der Flüssigkeit, sondern bei geeigneten Festsetzungen über den Verlauf (eventuell Grenzwert) der Geschwindigkeit in großen Entfernungen auch für Flüssigkeiten in zylindrischen Hohlräumen, die sich senkrecht zur Stromrichtung über alle Grenzen weit ausdehnen. Im Beispiel des § 4 wird als derartige Festsetzung die Bedingung der Periodizität auferlegt.

Die oben eingefügte Bedingung, daß der Druck in Richtung der Zylindererzeugenden wirkt, ist nicht immer erfüllt. Wohl dann, wenn die z-Richtung mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfällt. Sonst ruft (auch bei inkompressiblen Flüssigkeiten) die Flüssigkeitsmasse eine Abweichung hervor. Der Einfluß der Masse m ist nicht zu vernachlässigen, auch nicht bei der Filterbewegung durch engen Raum, da die auf sie wirkende Schwerkraft in vielen Fällen die einzige treibende Kraft der ganzen Flüssigkeitsbewegung ist. Es reicht jedoch in diesen Fällen vollkommen aus, sie dadurch zu berücksichtigen, daß man sie mit ihrer in Richtung der z-Achse liegenden Komponente $m \cdot \sin \alpha$ in Rechnung stellt (α sei der Neigungswinkel der z-Achse gegen die Horizontale; vgl. Fig. 2),

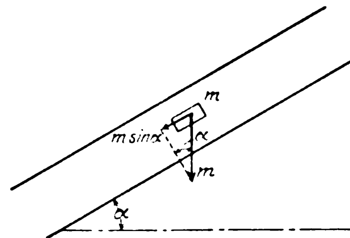


Fig. 2.

da die durch die Massenkräfte erzeugten Komponenten von $\mathfrak{v}$, die nicht in der z-Richtung wirken, tatsächlich vernachlässigt werden können, wenn der Querschnitt des Bereiches, in dem die Strömung stattfindet, beschränkt ist (genauer, wenn sein größter Durchmesser klein ist im Vergleich zur Länge der Zylindererzeugenden).

Wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, machen sich die Komponenten der Bewegung in Richtung der Schwerkraft tatsächlich bemerkbar. Hier ist der einzige Punkt unserer Betrachtungen, wo die Strömung auch „makroskopisch" betrachtet werden muß. Denn im wahren Sande wie überhaupt in jeder Filtermasse, die nicht rein röhrenförmigen Aufbau hat, ist jener Bereich tatsächlich nicht beschränkt; es ist also

tatsächlich im Sande eine Bewegung in Richtung der Schwerkraft möglich. Sie wird nur dadurch behindert werden, daß im Großen das Gebiet der wasserdurchlässigen Schicht durch eine wasserführende Schicht begrenzt ist (Fig. 3).

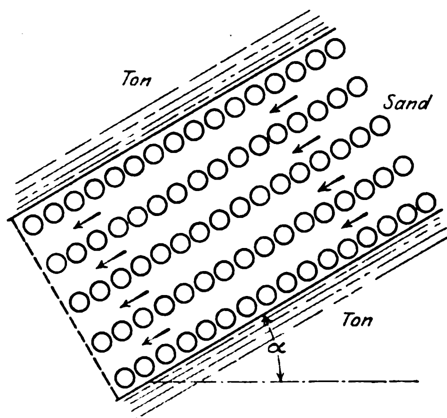


Fig. 3.

Hierauf wurde besonders aufmerksam gemacht, da vielfach die Ansicht verbreitet ist, das Darcysche Gesetz gelte nur (!) für horizontale Flüssigkeitsbewegung. Es gilt nach obigem im Gegenteil streng nur für vertikale Flüssigkeitsbewegungen, mit hinreichender Näherung auch sonst, wenn man von den Massenkräften nur die Komponenten in der Richtung berücksichtigt, in der eine Bewegung möglich ist.

Aus den Bedingungen (10) und (8) lassen sich für endliche Querschnitte leicht die Bewegungsgesetze angeben. Für den Kreis (Poiseuillesches Gesetz) und andere einfache Querschnitte ist das bereits geschehen[1]), für andere Querschnitte läßt es sich mit den bei Behandlung des Torsionsproblems bekannten Methoden ausführen. Da man eine Lösung

$$v_0 = \frac{c}{4\mu} \cdot \text{Quadrat der Entfernung} \qquad (11)$$

von irgendeinem Punkt der (x, y)-Ebene der inhomogenen Differentialgleichung (10) besitzt, braucht man nur noch mit den aus (8) und (11) folgenden neuen Randbedingungen die dazu gehörige homogene Differentialgleichung

$$\Delta v_1 = 0 \qquad (12)$$

für die entsprechenden Bereiche zu lösen, eine reine Aufgabe der (zweidimensionalen) Potentialtheorie, und hat dann in

$$v = v_0 + v_1 \qquad (13)$$

die gesuchte Lösung.

1) Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsche Ausgabe von Friedel. Leipzig 1907, § 320.

Bei unendlich ausgedehnten Bereichen wie dem hier vorliegenden — die ja bei dem Torsionsproblem nicht auftreten — insbesondere mit unendlich vielen Rändern, ist der angedeutete Umweg über die Potentialtheorie sehr beschwerlich, im vorliegenden Fall ist er besonders unbefriedigend, da anfangs eine sehr einfache Aufgabe vorlag: die Lösung einer einfachen unhomogenen partiellen Differentialgleichung gesucht, die auf sämtlichen Rändern verschwindet. Diese Ränder weisen die höchste denkbare Symmetrie auf — Kreisperipherien vom Radius r, deren Mittelpunkte ein quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten a bilden (Fig. 1). — Bei der angedeuteten üblichen Lösung dieser Aufgabe verschwinden diese Symmetrien der Randwerte jedoch, man muß irgendeinen Punkt des Gitters bevorzugen und bekommt dabei nicht mehr konstante Randwerte auf den einzelnen Peripherien; der Betrag dieser Randwerte wächst überdies mit wachsender Entfernung von dem auserwählten Punkt. Während im Beispiel des nächsten Paragraphen vollends die gesuchte Funktion v periodisch sein muß, verlieren die beiden Teillösungen v_0 und v_1 diese Eigenschaft.

§ 4. Geschwindigkeit der speziellen Strömung.

Im folgenden soll ein ganz andersartiger Weg begangen werden, bei dem die Symmetrie des Problems durchaus erhalten bleibt, weil sich sofort die Gesamtlösung v ergibt, die die Geschwindigkeit der Strömung in jedem einzelnen Punkt des Querschnitts mit Leichtigkeit anzugeben gestattet.

Ich benutze dabei die Tatsache, daß die Epsteinsche Zetafunktion $Z\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ x & y \end{vmatrix}(2)_\delta$, die in x und y periodisch ist mit der Periode 1 und außer in den Gitterpunkten überall regulär, in der ganzen Ebene außer den Gitterpunkten der partiellen Differentialgleichung $\Delta Z = (2\pi)^2$ genügt und auf geschlossenen Kurven, die jeden einzelnen Gitterpunkt nahezu kreisförmig umgeben, konstant ist. Der Beweis wird im Anhang dieser Arbeit geführt werden (vgl. dort Gleichung II).

Bei der vorliegenden Aufgabe mögen die x- und y-Achsen des Koordinatensystems in Richtung der Gitterkanten liegen, ein Gitterpunkt sei Anfangspunkt (Fig. 1). Dann ist die Funktion

$$-\frac{c}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 Z\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ \frac{x}{a} & \frac{y}{a} \end{vmatrix}(2)_\delta \qquad (14)$$

eine Lösung von (10) mit der Periode a.

Es sei

$$Z\begin{vmatrix}0 & 0\\ \xi & \eta\end{vmatrix}(2) = Z_0(\varrho) \qquad (15)$$

konstant auf einer durch den Kreis

$$\zeta^2 + \eta^2 = \varrho^2 \qquad (15\text{a})$$

am besten angenäherten Kurve ($\varrho < \frac{1}{2}$). Dann ist

$$v(x, y) = \frac{c}{\mu}\cdot\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2\left(\underset{0}{Z}\left(\frac{r}{a}\right) - Z\begin{vmatrix}0 & 0\\ \frac{x}{a} & \frac{y}{a}\end{vmatrix}(2)_\delta\right) \qquad (16)$$

die gesuchte Lösung von (10), die auch die Randbedingung (8) befriedigt. Die numerische Berechnung dieser Zetafunktion geschieht nach denselben Methoden, die ich früher zur Berechnung von für die Kristallphysik wichtigen Zetafunktionen entwickelt habe (Z 2, § 1). Trat dort neben Exponentialfunktionen noch die Gaußsche Fehlerfunktion auf, so hier der Integrallogarithmus. Bei der Berechnung kann man sich aus Symmetriegründen auf das Dreieck $0 \leq \zeta \leq \eta \leq \frac{1}{2}$, ein Achtel des Einheitsquadrats, beschränken. Für die Punkte, in denen $\xi = \frac{x}{a}$ und $\eta = \frac{y}{a}$ ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{12}$ sind, ergeben sich aus der Tabelle I die numerischen Werte. Diese Werte sind richtig bis auf höchstens eine Einheit der letzten Stelle, d. h. bis auf $\pm$ 0,001.

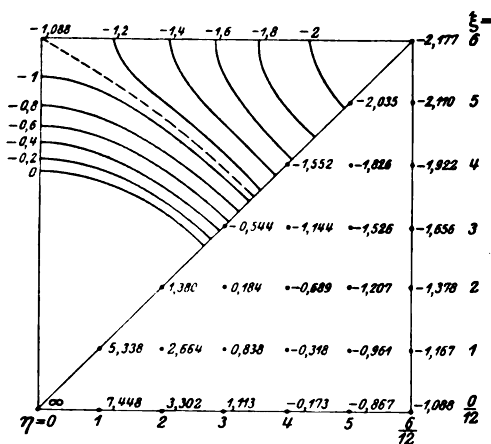


Fig. 4, Tabelle I.

Fig. 4 stellt den Verlauf der Funktion durch einige Höhenlinien dar, Fig. 5 für konstantes $\eta\left(= 0, \frac{1}{12}, \ldots, \frac{6}{12}\right)$ die Abhängigkeit von ξ.

Nach (16) ist die Strömungsgeschwindigkeit

$$v(x, y) = \frac{c}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \zeta\left(\frac{r}{a}; \frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right) \qquad (16\text{a})$$

1. proportional dem Druckgefälle c.

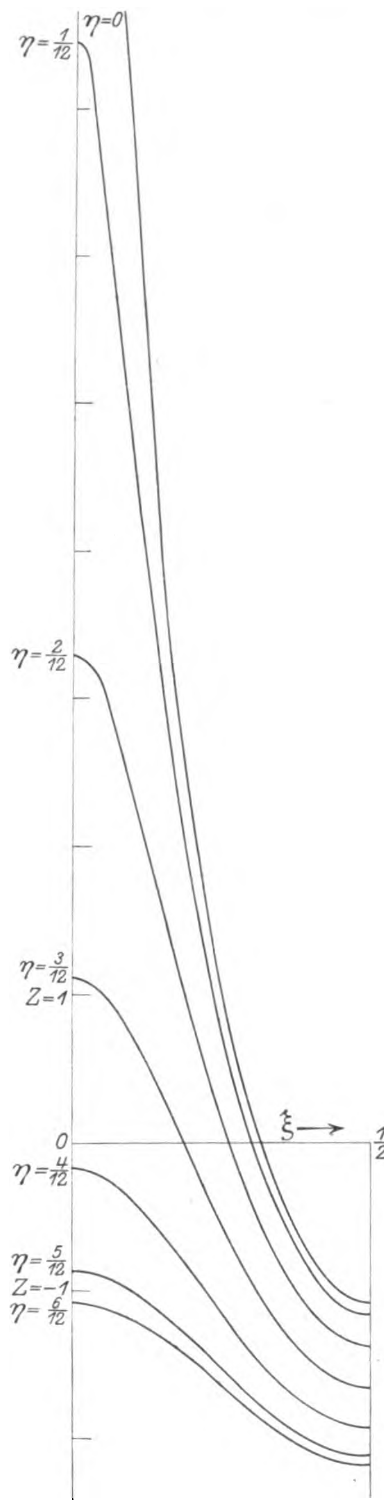


Fig. 5.

Wenn auf die Flüssigkeit von der Dichte γ in dem Zylinder von der Länge l die Schwerkraft wirkt und an ihrem oberen Teil außer-

dem Flüssigkeit der Höhe h drückt, ist insbesondere

$$c = \gamma\left(\sin\alpha + \frac{h}{l}\right) \qquad (17)$$

2. umgekehrt proportional der Zähigkeit.

Hierdurch ist die Temperaturabhängigkeit der Durchflußgeschwindigkeit gegeben.

3. bei ähnlichen Sandanordnungen

$$\left(\frac{r}{a} = \text{konstant}\right)$$

an entsprechenden Punkten

$$\left(\frac{x}{a} \text{ und } \frac{y}{a} = \text{konstant}\right)$$

proportional dem Quadrat einer Länge dieser Anordnung.

Denn für beliebige Anordnungen ist

$$v(x, y) = \frac{c}{\mu} a^2 \cdot \chi\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right), \qquad (16\text{b})$$

wo $\chi(\xi, \eta)$ eine nur von der Gestalt des Querschnitts abhängige Funktion und a ein Längenmaß des Querschnitts ist. Wie man leicht erkennt, besitzen alle Querschnitte diese drei Eigenschaften, die Sonderheiten des vorliegenden Querschnitts treten in der Funktion

$$\left.\begin{array}{l} 4\pi^2\chi(\xi, \eta) \\ = \zeta(\varrho; \xi, \eta) = Z_0(\varrho) - Z\left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ \xi & \eta \end{matrix}\right|(2)_\delta \end{array}\right\} \qquad (16\text{c})$$

zutage. Unter Benutzung der numerischen Werte ergibt sich hieraus, daß in der Mitte zwischen den Gitterpunkten ($\xi = \eta = \frac{1}{2}$), wo die Geschwindigkeit ihren größten Wert hat, bei gleichbleibender Gitterkonstante und Verringerung des Durchmessers der Sandzylinder gegen 0 die Geschwindigkeit über alle Grenzen wächst, ja, daß das sogar noch der Fall ist, wenn man Punkte vergleicht, die von der variablen Begrenzung konstanten Abstand haben

$$(\sqrt{\xi^2 + \eta^2} - \varrho = \text{konstant}).$$

Da die Geschwindigkeit etwa logarithmisch über alle Grenzen wächst, nähert sich die Geschwindigkeit jedoch einem Grenzwert, wenn man bei Verringerung des Zylinderradius ϱ Punkte miteinander vergleicht, deren Abstand vom nächsten Gitterpunkt proportional bleibt ($\xi^2 + \eta^2 : \varrho^2 = \text{konstant}$). Beweis folgt aus Z 1, vgl. D, Blatt 42 der Anlage.

Dabei muß betont werden, daß der Grenzzustand $\varrho \to 0$, bei dem die Flüssigkeit an den Gittergraden immer in Ruhe bleibt, nicht gleichbedeutend ist mit dem Zustand, daß von vornherein $\varrho = 0$, bei dem die ganze Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit strömt, ein hemmender Einfluß der Zähigkeit also nicht vorhanden ist.

Wenn ϱ gegen $\frac{1}{2}$ wächst, flachen die Z_0 Linien, die Querschnitte der Sandzylinder, in den Gegenden der Diagonalen der Gitterquadrate — dort, wo die Sandzylinder sich am fernsten liegen — ab. Mit $\varrho = \frac{1}{2}$ (an den Gitterkanten gemessen) berühren sich die Zylinder, so daß die Flüssigkeit nur noch in einzelnen getrennten Hohlräumen strömt, die eine scharf nach auswärts zeigende Kante besitzen, in der die Geschwindigkeit der Flüssigkeit nur gering ist. Bei noch weiterer Verengung dieser Hohlräume gehen sie in die Gestalt von hohlen Kreiszylindern über, für die bequemere Formeln in den Poiseuilleschen Gesetzen vorliegen.

§ 5. Die Durchflußmenge.

Aus (16b) folgt für die Menge der in der Zeiteinheit durch den ganzen Querschnitt fließenden Flüssigkeitsmenge

$$\begin{aligned} Q &= \iint\limits_{\chi>0} v(x, y)\, dx\, dy, \\ &= \frac{c}{\mu} \cdot a^2 \iint\limits_{\chi>0} \chi\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right) dx\, dy, \\ &= \frac{c}{\mu} \cdot a^4 \iint\limits_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta. \end{aligned}$$

Bei unendlich ausgedehntem Querschnitt beschränke ich die Integration auf ein Quadrat der Länge a, wenn in den verschiedenen Quadraten dieser Größe der Mittelwert der Geschwindigkeit mit genügender Näherung derselbe ist. Dann ist:

$$\bar{v} = \frac{c}{\mu} a^2 \frac{\iint\limits_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta}{\iint\limits_{\chi>0} d\xi\, d\eta} \qquad (17\text{a})$$

die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in dem wirksamen Querschnitt, d. h. die mikroskopisch gemessene Durchflußgeschwindigkeit und

$$V = \frac{c}{\mu} a^2 \iint\limits_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta \qquad (17\text{b})$$

die mittlere Durchflußgeschwindigkeit pro Einheit des Sandquerschnittes, d. h. die makroskopisch gemessene Durchflußgeschwindigkeit. Dabei ist $V < \bar{v}$.

$$k = \frac{a^2}{\mu} \iint\limits_{\chi>0} \chi\, d\xi\, d\eta \qquad (18)$$

ist dabei die Durchlässigkeit, die Konstante des

Darcyschen Gesetzes für die bei der Berechnung von χ zugrunde gelegte Sandanordnung.

Die numerische Berechnung der Durchlässigkeit k_ϱ für die in § 4 untersuchte spezielle Filteranordnung mit dem Parameter ϱ geschieht nach Kombination der Formeln (18) und (16c):

$$\left.\begin{aligned} k_\varrho &= \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \iint\limits_{\zeta>0} \zeta(\varrho;\xi,\eta)\,d\xi\,d\eta \\ &= \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \left(Z_0(\varrho)\iint\limits_{Z<Z_0} d\xi\,d\eta - \iint\limits_{Z_0>Z} Z\left|\begin{matrix}0 & 0\\ \xi & \eta\end{matrix}\right| d\xi\,d\eta \right) \end{aligned}\right\} \quad (18\text{a})$$

Durch graphische Integration einerseits, durch Wägung der Gebiete zwischen den einzelnen Höhenlinien der Fig. 4 anderseits wurde das Integral

$$F(Z_0) = \iint\limits_{Z\left|\begin{smallmatrix}0 & 0\\ \xi & \eta\end{smallmatrix}\right| \leq Z_0} d\xi\,d\eta \qquad (19)$$

bestimmt. Es ist

$$F(-2{,}177) = 0$$

und wächst monoton bis

$$F(+\infty) = 1.$$

Tabelle 2 gibt einige Werte dieser Funktion an. Fehler bei F höchstens ½ Proz., bei dem dazu gehörigen ϱ etwa 5 Proz.

Tabelle II.

ϱ	$Z_0(\varrho)$	$F(Z_0)$
	— 2,177	0
	— 2	0,056
	— 1,8	0,122
	— 1,6	0,189
	— 1,4	0,256
	— 1,2	0,340
0,5	— 1,088	0,398
0,44	— 1	0,449
0,41	— 0,8	0,518
0,38	— 0,6	0,571
0,36	— 0,4	0,617
0,34	— 0,2	0,655
0,32	0	0,686
0,25	1	0,800
0,21	2	0,861
0,18	3	0,904
0,15	4	0,929
0,13	5	0,947
0,10	7	0,972
0	8	1

In Fig. 6 stellt Kurve A als Ergebnis Z_0 als Funktion von F für $Z_0 < 0$ dar, Kurve a

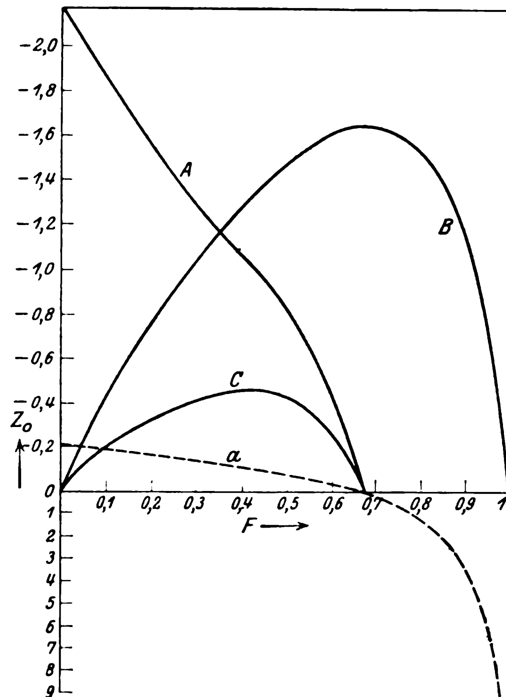


Fig. 6.

(gestrichelt) für alle $F < 1$ (wobei der Maßstab der Z_0 auf $\frac{1}{10}$ reduziert ist). Diese Funktion $Z_0(F)$ bildet den Ausgangspunkt der weiteren Integration. Aus (18a) ergibt sich:

$$k_\varrho = \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \left(Z_0 \cdot F(Z_0) - \int\limits_0^{F(Z_0)} Z_0(F)\,dF\right). \quad (18\text{b})$$

Der Minuend ist

$$\begin{aligned} &= 0 \text{ für } Z_0 = -2{,}177, \\ &< 0 \text{ für } -2{,}177 < Z_0 < 0, \\ &= 0 \text{ für } Z_0 = 0 \end{aligned}$$

(ungefähr $\varrho = 0{,}32$)

und wächst von da ab monoton über alle Grenzen

$$\rightarrow \infty \text{ für } Z_0 = \infty \; (\varrho = 0).$$

Der Subtrahend ist $= 0$ für $Z_0 = -2{,}177$, fällt monoton, bis er bei $-1{,}6$ für $Z_0 = 0$ sein Minimum erreicht, wächst dann monoton bis auf 0 für $Z_0 = \infty$, denn der letztgenannte Wert ist:

$$\int\limits_0^1 Z_0(F)\,dF = \int\limits_0^1\int\limits_0^1 Z\left|\begin{matrix}0 & 0\\ x & y\end{matrix}\right|(2)\,dx\,dy.$$

Es ist für $s > 4$:

$$\int_0^1\int_0^1 Z\left|\begin{matrix}0 & 0\\ x & y\end{matrix}\right|(2s)\,dx\,dy = \int_0^1\int_0^1 \sum_{m=-\infty}^{\infty}\sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi(mx+ny)}{(m^2+n^2)^s}\,dx\,dy$$

$$= \int_0^1\int_0^1 \sum_{m=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos 2\pi(mx+ny)+\cos 2\pi(mx-ny)}{(m^2+n^2)^s}\,dx\,dy$$

$$+ \int_0^1\int_0^1 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\cos 2\pi mx}{m^{2s}}\,dx\,dy$$

$$= 2\sum_{m=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\int_0^1\cos 2\pi mx\,dx\cdot\int_0^1\cos 2\pi ny\,dy}{(m^2+n^2)^s}$$

$$+ 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\int_0^1\cos 2\pi mx\,dx}{m^{2s}} = 0.$$

Da aber $\int_0^1\int_0^1 Z(2s)\,dx\,dy$ eine analytische Funktion von s, verschwindet also das Doppelintegral für alle Werte von s. Fig. 6 enthält die beiden Glieder der Differenz in (18a), durch die man so den Wert der Durchlässigkeit aus dem Abstand der Kurven B für den Subtrahend und C für den Minuend entnehmen kann. Abszisse ist dabei nicht Z_0, sondern das durch (19) definierte Integral F, der von der Kurve $Z =$ konstant eingefaßte Flächeninhalt:

$$\left.\begin{matrix}\mu\cdot k_0 = \left(\dfrac{a}{2\pi}\right)^2 \\ \left(\int_0^F[-Z_0(t)]\,dt - F\cdot[-Z_0(F)]\right)\end{matrix}\right\} \quad (18\text{c})$$

Besondere Beachtung verdient der Punkt $Z_0 = Z_1 = -1{,}088$, dessen Höhenlinie einen Doppelpunkt aufweist und dem ein Wendepunkt der Kurve A entspricht (durch Querstrich angedeutet). Es ist nach (V) des Anhangs

$$Z_0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = Z\left|\begin{matrix}0 & 0\\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{matrix}\right|(2)_\delta = 2Z_1.$$

Es schien mir nicht unnütz, diese speziellen Zahlenwerte für die besondere Anordnung der Sandzylinder mitzuteilen, da sie die Verhältnisse in mancher Hinsicht über das Beispiel hinaus erläutern, andererseits treten diese Funktionen, deren Berechnung hier mitgeteilt wurde und deren Eigenschaften im Anhang noch erläutert werden sollen, auch bei anderen Fragen der theoretischen Physik auf, z. B. die endlichen Querschnitte $Z_0 \leq Z_1$ bei Fragen der Torsion.

Anhang.

Ein Satz über elliptische Differentialgleichungen.

Nach Definition ist im Bereich der absoluten Konvergenz der rechtsstehenden Reihe[1]), also insbesondere, falls der Realteil von s $\sigma > p$:

$$^{(p)}Z\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s)_\delta = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\cdots\sum_{k_p=-\infty}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi\sum_{j=1}^{p}k_j h_j}{\left(\sum_{j=1}^{p}k_j^2\right)^{\frac{s}{2}}}.$$

Daher gilt, zumindest für $\sigma > p+2$:

$$\sum_{j=1}^{p}\frac{\partial^2}{\partial h_j^2} Z\left|\begin{matrix}0\cdots 0\\ h_1\cdots h_p\end{matrix}\right|(s)_\delta = -4\pi^2 Z\left|\begin{matrix}0\cdots 0\\ h_1\cdots h_p\end{matrix}\right|(s-2)_\delta$$

oder:

$$^{(p)}\Delta Z\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s)_\delta + 4\pi^2 Z\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s-2)_\delta = 0. \quad (\text{I})$$

Da in dieser Zetafunktion $g = 0$ ist, schließe ich den Fall, daß alle $h = 0$ sind, von der Betrachtung aus. In der Tat sind die Funktionen für gewisse reelle s in h unstetig[2]). Wenn jedoch nicht alle h ganzzahlig sind, gilt die Gleichung (I) auf Grund des Satzes von der analytischen Fortsetzung für alle s. Insbesondere ist[3]) $Z\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(0) = -1$. Daher ist für alle p die Zetafunktion des Arguments $s = 2$ als Funktion der Freiwerte $h_1, \cdots, h_p$ ein Inte-

1) Z. 1 (13).
2) Z. 1, § 3.
3) Z. 1 (19a).

gral der unhomogenen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$ {}^{(p)}\Delta\, Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2)_\delta = 4\pi^2. \qquad \text{(II)}$$

Von dieser Differentialgleichung wurde der Fall $p = 2$ in der vorliegenden Arbeit angewendet; der Fall $p = 3$ findet als periodische Lösung der Differentialgleichung ${}^{(3)}\Delta\, u(x, y, z) = 1$ in der Elektrodynamik der Kristallgitter Verwendung[1]). Hätte man die Zetafunktion so genormt, daß sie die Periode 2π und nicht die Periode 1 hat, dann hätte sich in (II) rechts die Konstante 1 ergeben.

Für $p = 1$ ist das Ergebnis (II):

$$\frac{d^2\, Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2)}{dh^2} = 4\pi^2.$$

In der Tat ist ja $Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2)$ zwischen zwei ganzzahligen Werten von h die bekannte Fourierdarstellung einer Parabel; die beiden Integrationskonstanten dieser Differentialgleichung ergeben sich aus den Symmetriebedingungen

a) $$Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(s) = Z\begin{vmatrix}0\\1-h\end{vmatrix}(s)$$

und

b) $$Z\begin{vmatrix}0\\\frac{1}{2}\end{vmatrix}(s) = -(1 - 2^{1-s})\, Z\begin{vmatrix}0\\0\end{vmatrix}(s).$$

Analog ergibt sich, allgemeiner, daß für jedes ganzzahlige nicht negative n: ${}^{(1)}Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2n)$ ein Polynom $2n$ten Grades in h ist. Die außer a) und b) noch nötigen $2(n-1)$-Randbedingungen ergeben sich daraus, daß wegen der absoluten Konvergenz der cos-Reihe für $s > 1$ außer den Funktionswerten (vgl. a) auch die $2n - 2$ ersten Ableitungen für $h = 0$ stetig sind.

Der Übersichtlichkeit halber wurde die Berechnung nur für den Differentialoperator Δ durchgeführt. Geht man jedoch von Zetafunktionen mit beliebiger positiv-definitiver quadratischer Form

$$\varphi((x)) = \sum_{x=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p} a_{x\lambda}\, x_x x_\lambda \qquad (a_{x\lambda} = a_{\lambda x})$$

aus und ordnet man dieser Form den elliptischen Differentialausdruck:

$$L[u]_\varphi = \sum_{x=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p} a_{x\lambda}\frac{\partial^2 u(y_1, \cdots, y_p)}{\partial y_x \partial y_\lambda}$$

zu, wo die Funktion $u(y_1, \cdots, y_p)$ in allen p Veränderlichen zweimal differentierbar sei, so erhält man statt (I) durch analoge Rechnung die partielle Differentialgleichung

$$L\left[{}^{(p)}Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(s)_\varphi\right]_\varphi + 4\pi^2\, {}^{(p)}Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(s-2)_\varphi = 0 \qquad \text{(III)}$$

und auch diesmal wieder:

$$L\left[{}^{(p)}Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2)_\varphi\right]_\varphi = 4\pi^2. \qquad \text{(IV)}$$

Die Zetafunktionen sind die **einzigen** Lösungen dieser Differentialgleichungen, die gleichzeitig die Periodizitätseigenschaften der Zetafunktionen besitzen. Bis auf eine Konstante sind alle Lösungen daher mit konstanten Faktoren aus diesen Zetafunktionen additiv aufzubauen.

In § 5 wurde auf einen Sonderfall des Satzes hingewiesen, daß

$$Z\begin{vmatrix}0 & 0\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{vmatrix}(s)_\delta = 2^{\frac{s}{2}}\, Z\begin{vmatrix}0 & 0\\0 & \frac{1}{2}\end{vmatrix}(s)_\delta. \qquad \text{(V)}$$

In der Tat ist

$$Z\begin{vmatrix}0 & 0\\0 & \frac{1}{2}\end{vmatrix}(s)_\delta = \sum_{k_1, k_2}{}' \frac{\cos \pi k_2}{(k_1^2 + k_2^2)^{\frac{s}{2}}} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{a_n}{n^{\frac{s}{2}}},$$

wobei

$$a_n = \sum_{k_1^2 + k_2^2 = n}(-1)^{k_2}.$$

Für ungerade n ($n \equiv 1 \pmod 4$) ist aus Symmetriegründen:

$$2a_n = \sum_{k_1^2 + k_2^2 = n}\left((-1)^{k_1} + (-1)^{k_2}\right) = \sum_{k_1^2 + k_2^2 = n} 0 = 0,$$

da eine der Zahlen k_1 und k_2 gerade, die andere ungerade. Wenn n durch 4 teilbar ($n \equiv 0 \pmod 4$), sind beide k_j gerade, sonst ($n \equiv 2 \pmod 4$) beide ungerade. Also stets — wenn $r(n)$ die Zahl aller Zerlegungen von n in die Summe zweier Quadrate bedeutet[1]):

$$a_{2n} = (-1)^n \cdot \sum_{k_1^2 + k_2^2 = 2n} 1 = (-1)^n \cdot r(2n) = (-1)^n\, r(n).$$

Daher:

$$Z\begin{vmatrix}0 & 0\\0 & \frac{1}{2}\end{vmatrix}(s)_\delta = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{(2n)^{\frac{s}{2}}} = 2^{-\frac{s}{2}}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{n^{\frac{s}{2}}},$$

während wegen $k_1 + k_2 \equiv k_1^2 + k_2^2 \pmod 2$:

$$Z\begin{vmatrix}0 & 0\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{vmatrix}(s)_\delta = \sum_{k_1, k_2}{}' \frac{\cos 2\pi(k_1 + k_2)}{(k_1^2 + k_2^2)^{\frac{s}{2}}} = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{n^{\frac{s}{2}}};$$

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, 1. Auflage, S. 89, 99. Leipzig 1915.

1) P. Bachmann, Niedere Zahlentheorie 2, 319, 1910.

hieraus folgt (V) für große s unmittelbar, sonst nach dem Satz von der analytischen Fortsetzung.

Die obigen Betrachtungen beschränken sich auf den Fall, daß alle Zetafunktionen in demselben System von Gitterpunkten ihre Singularitäten haben. Durch Veränderung des Ortes der Singularitäten kann man erreichen, daß auch für solche $\varrho = \frac{r}{a}$, die dicht unter $\frac{1}{2}$ liegen, die Randbedingung $v = 0$ des § 3 genau erfüllt ist. Die Lösung dieser Aufgabe führt auf eine lineare Integralgleichung, sofern nicht in besonders einfachen Fällen (auch bei anderen Randwerten) lineare Gleichungen bereits hinreichen. Die praktischen Erfordernisse der vorliegenden Arbeit für physikalische Zwecke lassen jedoch die verwandte Näherung als genügend erscheinen.

Zusammenfassung.

1. Das bisherige Verfahren, die partielle ebene Differentialgleichung $\Delta v =$ konst. mit konstanten Randwerten für v unter Zuhilfenahme der ebenen Potentialtheorie zu lösen, führt auf nicht-konstante Randwerte und damit besonders mit wachsender Randzahl zu großen rechnerischen Schwierigkeiten.

2. Von einer Epsteinschen Zetafunktion ($s = 2$) wird gezeigt, daß sie der Differentialgleichung direkt genügt und bei periodischen Randbereichen die Randbedingungen erfüllt.

3. Die Funktionen 2) und allgemein die Lösungen der Differentialgleichungen 1) erfüllen die allgemeinen hydrodynamischen Grundgleichungen für zähe inkompressible Flüssigkeiten, wenn v die Geschwindigkeit der stationären Laminarbewegung ist, die in einer Richtung unbegrenzt und wegen zylindrischer Hohlräume eine Parallelströmung ist. Der konstante Randwert der Geschwindigkeit wird dabei zweckmäßig 0 gesetzt, die Differentialgleichungskonstante ist gleich dem Verhältnis des Druckanstiegs pro Längeneinheit zur Zähigkeit μ.

4. Durch Berechnung der Strömung längs gitterpunktartig (Gitterkonstante a) verteilter gleich großer Zylinder (Radius ϱa), insbesondere der Durchflußmenge, ergibt sich die Konstante k des Darcyschen Gesetzes (Verhältnis der mittleren Durchflußgeschwindigkeit zum Druckhöhenverlust) nach (18c) und (17b) gleich $\frac{1}{\mu} \cdot \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2$ mal einer Funktion, die man bei gegebenem Verhältnis F der Durchflußöffnung zum Gesamtquerschnitt aus Fig. 6 als die Differenz der Kurven B und C entnehmen kann.

5. Bei abweichendem Querschnitt bestimmt man das äquivalente a und F am günstigsten durch Vergleich des für den Durchfluß zur Verfügung stehenden Querschnitts Fa^2 mit dem hindernden Rande $2\varrho\pi a$ nach Fig. 4 oder Tabelle II.

Kiel, 1. August 1925.

(Eingegangen 5. August 1925.)

Über die Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen. II.

Von W. Seitz.

Auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte vom Jahre 1924 teilte ich Versuche mit, deren Ziel es war, das magnetische Spektrum von Elektronen, die durch Röntgenstrahlen an einer senkrecht durchstrahlten Metallmembran in der Richtung der Röntgenstrahlen und in der entgegengesetzten ausgelöst werden, gleichzeitig auf beiden Seiten dieser Membran photographisch zu bestimmen. Die Aufnahmen zeigen, wie das Verhältnis der Austritts- zur Eintrittsstrahlung J_a/J_i im Spektrum mit wachsender Geschwindigkeit der Elektronen zunimmt.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung muß auf die damalige Publikation[1] verwiesen werden. Um zu lange Expositionszeiten zu vermeiden, wurde ein relativ breites Röntgenstrahlenbündel, das auf die Kupfermembran fiel, verwendet. Die beiden Bleispalte, die dieses Bündel ausblendeten, hatten eine Weite von 1 mm. Dementsprechend wurde eine Aufteilung des Elektronenspektrums in einzelne Linien nicht erzielt. Aus diesem Grunde konnte nicht entschieden werden, welchen Ursprungs die einzelnen Teile des Elektronenspektrums waren, und es blieb die Frage ungelöst, ob auch Elektronen, die aus den inneren Schalen des Atoms, der K-Schale und den L-Schalen, stammen, diese Asymmetrie der Intensitätsverteilung zeigen, oder nur solche Elektronen, die aus den äußeren Schalen losgelöst werden. Ich habe daher die Versuche mit engeren Blenden von 0,6 mm Weite, also einem bedeutend feineren Röntgenstrahlenbündel, wiederholt und auf andere Metallmembranen ausgedehnt. Die Expositionsdauer mußte dementsprechend vergrößert werden. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe, wie die damals beschriebene. Als Strahlenquelle diente die gleiche Metallröntgenröhre mit Glühkathode. Ein 50 Perioden-Wechselstrom wurde in einem großen Induktor, der eine

[1] W. Seitz, Physik. Zeitschr. **25**, 546–550, 1924.

ununterbrochene Dauerbelastung von 7 Stunden bei 6 Amp. Primärstrom vertrug, transformiert. Die Spitzenspannung betrug mit Funken gemessen 45—50 Kilo-Volt. Die Aufnahmen wurden auf Agfa-Reproduktionsplatten gemacht. Es wurden Versuche mit Molybdänantikathode und Kupfer- oder Silbermembran als Elektronenstrahler, ferner mit Silberantikathode und Kupfer-, Silber- oder Bleimembran ausgeführt. Die Kupfermembran bestand bei einigen Aufnahmen aus elektrolytisch hergestellter Kupferfolie von ungefähr 0,003 mm Dicke, bei anderen aus einem dünnen Zelluloidblättchen, das im Vakuum durch Kathodenbestäubung mit einer Kupferschicht etwas geringerer Dicke überzogen worden war. Um möglichst gleiche Metalldicke auf der Eintritts- und Austrittsseite zu haben, wurden zwei direkt aneinander grenzende Streifen aus dem so präparierten Zelluloidblättchen herausgeschnitten und mit der Metallschicht nach außen aufeinandergelegt. Die Aufnahmen, die mit der elektrolytisch hergestellten Kupfermembran ausgeführt sind, unterscheiden sich nicht von jenen, bei denen die soeben beschriebenen Zelluloidblättchen verwendet wurden. Die Silber- und Blei-Strahler bestanden ebenfalls aus solchen im Vakuum bestäubten Zelluloidblättchen. Für Licht waren diese Metallschichten bereits undurchlässig.

Die Expositionszeiten betrugen bei einem Kathodenstrom von 10 bis 11 Milliampere 12 bis 26 Stunden. Bei einer Aufnahme (Silberantikathode—Kupferstrahler) mußten die Röntgenstrahlen, ehe sie in die Kamera eintraten, ein Palladiumfilter, das aus mehrfach gelegtem, mit konzentrierter Palladiumchlorürlösung getränktem Filtrierpapier bestand, durchsetzen, da Palladium für die K_α-Strahlung des Silbers nahezu das Maximum der Durchlässigkeit besitzt. Den Einfluß auf den Verlauf des Elektrospektrums zeigte ein Vergleich mit einer Aufnahme, die ohne solches Filter gemacht war. Die Intensität der K_β-Strahlen und der weißen Strahlen war sehr herabgesetzt.

Die Schwärzungskurven der Platten wurden durch ein selbstregistrierendes Photometer mit Mollscher Thermosäule und Mollschem Schleifengalvanometer in der bekannten Weise auf photographischem Papier aufgenommen. Sehr eigentümlich ist der Unterschied zwischen dem Verlauf dieser Registrierkurven und dem Eindruck, den man bei direkter Betrachtung der Platten gewinnt. Was dort nur Intensitätsstufen, die nach der Seite der größeren Geschwindigkeiten einigermaßen steil abfallen, oder schwach ausgeprägte Maxima sind, erscheint dem Auge auf der Platte wohl infolge des simultanen Kontrastes als mehr oder weniger deutliche Schwärzungsstreifen auf ziemlich klarem Grund.

Im Folgenden sind drei Registrier-Schwärzungs-Kurven in halber linearer Größe wiedergegeben. Ordinate ist die Schwärzung in willkürlichen Einheiten. Die magnetische Ablenkung nimmt von links nach rechts zu und dementsprechend die Elektronengeschwindigkeit, ausgedrückt in Rydberg-Einheiten $\left(\frac{\nu}{R}\right)$, ab. Die punktierte Linie bezieht sich auf die Austrittsplatte, die ausgezogene auf die Eintrittsplatte.

Die Pfeile bezeichnen die Stellen im Spektrum, welche den Elektronen verschiedener Herkunft entsprechen; z. B. bedeutet (siehe Zeichnung 1) Pfeil 9. $K_\alpha(Ag) - K(Cu)$ Elektronen, die durch K_α-Strahlen des Silbers aus der K-Schale des Kupfers ausgelöst werden und demnach die Geschwindigkeit $972\,\frac{\nu}{R}$ haben. Selbstverständlich erscheinen nicht alle Elektronen homogener Geschwindigkeit auf der Platte als einzelne Linien, da diese meistens zu nahe beisammen liegen und sich daher zu größeren Gruppen, die in den Tabellen durch Klammern zusammengefaßt sind, aneinander schließen.

Für die Registrierkurve 1 wurde auch die relative Schwärzungsdifferenz $D = \frac{S_a - S_i}{S_i}$ (d. h. S_a = Schwärzung der Austrittsplatte, S_i = Schwärzung der Eintrittsplatte) von Millimeter zu Millimeter berechnet und zwar für zwei Paare von Registrierkurven, die auf demselben Plattenpaar, doch in etwas verschiedenen Höhen aufgenommen wurden. Um vom Plattenkorn, das die kleinen Unregelmäßigkeiten der Kurven bedingt, und von Plattenfehlern einigermaßen unabhängig zu sein, wurde aus beiden Berechnungen das arithmetische Mittel genommen. Durch den Schwarm von Punkten, den man so erhält, wurde nach dem Augenmaß die wahrscheinlichste Kurve gelegt, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Ihre Abszisse fällt mit jener dazugehörenden Registrierkurve zusammen.

Der Verlauf der Kurven sowie die direkte Betrachtung der Platten, von deren Reproduktion ich absah, da die Einzelheiten doch kaum genügend wiedergegeben werden könnten, ergibt nun Folgendes:

Alle Schwärzungsstreifen und Stufen, die Elektronen entsprechen, die durch primäre Röntgenstrahlen ausgelöst wurden, sind auf der Platte der Austrittsseite viel intensiver und schärfer ausgeprägt als auf der Eintrittsplatte, ja manche sehr schwache Streifen sind überhaupt nur auf jener zu erkennen. Auch die kontinuierliche Schwärzung ist hier, wenigstens

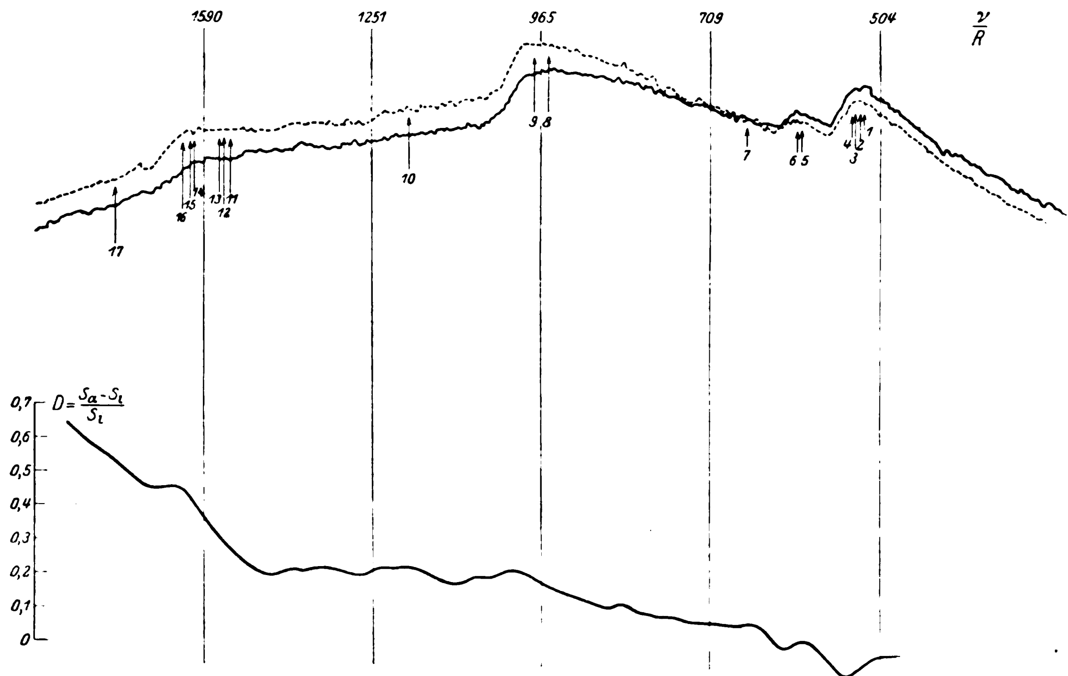


Fig. 1. Kupferstrahlen, Silberantikathode, Palladiumfilter, Magnetfeld = 228 Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Cu) - L_2(Cu) = 520 \frac{\nu}{R}$

2. $K_{\alpha}(Cu) - L_2(Cu) = 521 \frac{\nu}{R}$

3. $K_{\alpha'}(Cu) - L_1(Cu) = 521 \frac{\nu}{R}$

4. $K_{\alpha}(Cu) - L_1(Cu) = 523 \frac{\nu}{R}$

5. $K_{\beta}(Cu) - L_2(Cu) = 585 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\beta}(Cu) - L_1(Cu) = 586 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Cu) - M(Cu) = 586$ sowie $K_{\alpha}(Cu) - M(Cu) = 587{,}5 \frac{\nu}{R}$

6. $K_{\alpha'}(Cu) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 591 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Cu) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 593 \frac{\nu}{R}$

7. $K_{\beta}(Cu) - 0 = 666 \frac{\nu}{R}$ (sehr schwach)

8. $K_{\alpha'}(Ag) - K(Cu) = 959 \frac{\nu}{R}$

9. $K_{\alpha}(Ag) - K(Cu) = 972 \frac{\nu}{R}$

10. $K_{\beta}(Ag) - K(Cu) = 1177 \frac{\nu}{R}$ (NB! $K_{\beta}(Ag)$ ist größtenteils durch das *Pd* Filter verschluckt)

11. $K_{\alpha'}(Ag) - L_2(Cu) = 1548 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Ag) - L_1(Cu) = 1550 \frac{\nu}{R}$

12. $K_{\alpha}(Ag) - L_2(Cu) = 1561 \frac{\nu}{R}$

13. $K_{\alpha}(Ag) - L_1(Cu) = 1563 \frac{\nu}{R}$

14. $K_{\alpha'}(Ag) - M(Cu) = 1615 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Ag) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 1620 \frac{\nu}{R}$

15. $K_{\alpha}(Ag) - M(Cu) = 1627 \frac{\nu}{R}$

16. $K_{\alpha}(Ag) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 1633 \frac{\nu}{R}$

17. $K_{\beta}(Ag) - L_1(Cu) = 1768 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\beta}(Ag) - L_2(Cu) = 1766$ (sehr schwach)

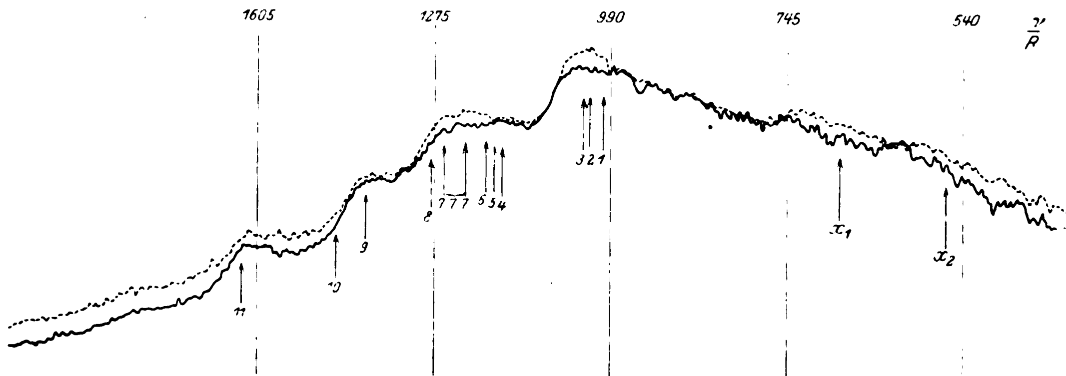


Fig. 2. Silberstrahlen, Molybdänantikathode = 228 Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Mo) - L_3(Ag) = 1000 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\alpha(Mo) - L_3(Ag) = 1008 \frac{\nu}{R}$

2. $K_{\alpha'}(Mo) - L_2(Ag) = 1020 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\alpha(Mo) - L_2(Ag) = 1028 \frac{\nu}{R}$

3. $K_{\alpha'}(Mo) - L_1(Ag) = 1033 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\alpha(Mo) - L_1(Ag) = 1041 \frac{\nu}{R}$

4. $K_\beta(Mo) - L_3(Ag) = 1165 \frac{\nu}{R}$

5. $K_\beta(Mo) - L_2(Ag) = 1185 \frac{\nu}{R}$

6. $K_\beta(Mo) - L_1(Ag) = 1198 \frac{\nu}{R}$

7. $K_{\alpha'}(Mo) - M(Ag) = 1227$ bis $1253 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\alpha(Mo) - M(Ag) = 1235$ bis $1261 \frac{\nu}{R}$

8. $K_{\alpha'}(Mo) - N(Ag) = 1272$ bis $1277 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\alpha(Mo) - N(Ag) = 1280$ bis $1285 \frac{\nu}{R}$

sowie $K_{\alpha'}(Mo) - 0 = 1280 \frac{\nu}{R}$ und $K_\alpha(Mo) - 0 = 1288 \frac{\nu}{R}$

9. $K_\beta(Mo) - M(Ag) = 1392$ bis 1418 sowie $\boldsymbol{K_\alpha(Ag) - L_1(Ag) = 1386 \frac{\nu}{R}}$

10. $K_\beta(Mo) - N(Ag) = 1438$ bis $1442 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_\beta(Mo) - 0 = 1445 \frac{\nu}{R}$

11. $K_\alpha(Ag) - 0 = 1633 \frac{\nu}{R}$ deutlich

x_1 und x_2 unbestimmt, vielleicht von Wolfram L Strahlung herrührend, sehr undeutliche Linien.

im Gebiet der größeren und mittleren Geschwindigkeiten, stärker, und dieser Unterschied in der Schwärzung beider Platten nimmt nach der Seite der wachsenden Geschwindigkeiten zu. Dagegen sind die Streifen, die den Elektronen entsprechen, die durch die sekundäre in der Membran hervorgerufene homogene Röntgenstrahlung erzeugt werden, auf der Eintrittsplatte intensiver, vermutlich weil die primären Röntgenstrahlen in der Membran trotz ihrer geringen Dicke merklich geschwächt werden und daher auf der Einfallsseite kräftigere Röntgen-Eigenstrahlung auslösen als auf der anderen Seite.

Am größten ist, wie nach allen bisherigen Versuchen zu erwarten war, die Asymmetrie, wenn Kupfer als Elektronenstrahler diente, sowohl bei Verwendung einer Silberantikathode (siehe Kurve 1) als einer Molybdänantikathode. Letztere Aufnahme ist hier nicht wiedergegeben, weil sie nichts wesentlich Neues bietet.

Die zur Registrierkurve 1 gehörende Kurve der relativen Schwärzungsdifferenz D zeigt, wenn man von rechts nach links geht, zunächst zwei negative Maxima für die Streifen, welche von der K_α und $K_{\alpha'}$ Eigenstrahlung des Kupfers herrühren, dann nimmt D deutlich zu bis zu jenem Streifen, der $K_\alpha(Ag)$ bzw. $K_{\alpha'}(Ag) - K(Cu)$ entspricht, ein Beweis dafür, daß auch für die aus der K-Schale des Kupfers stammenden Elektronen die Austrittsstrahlung größer als die Eintrittsstrahlung ist. Eine Strecke lang ändert sich D wenig, bis man sich der Gegend nähert, welche den Elektronen zuzuteilen ist, die durch die K_α und $K_{\alpha'}$-Strahlung der Silberantikathode aus den L-Schalen des Kupfers ausgelöst werden (Pfeil 11—16). Von da ab wächst D

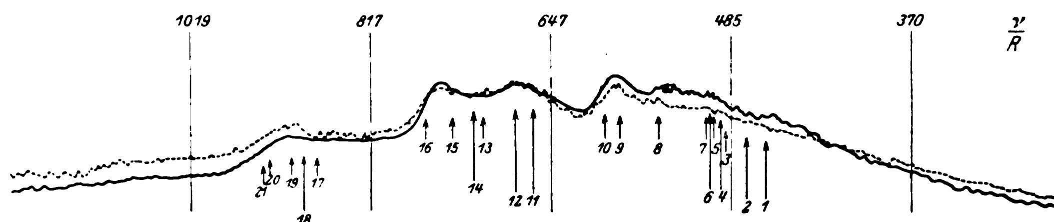


Fig. 3. Bleistrahlen, Silberantikathode, Magnetfeld 169 = Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Ag) - L_3(Pb) = 451 \frac{\nu}{R}$

2. $K_{\alpha}(Ag) - L_3(Pb) = 464 \frac{\nu}{R}$

3. $L_{\alpha'}(Pb) - M_5(Pb) = 487 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_5(Pb) = 495 \frac{\nu}{R}$

4. $K_{\alpha'}(Ag) - L_2(Pb) = 499 \frac{\nu}{R}$

5. $L_{\alpha'}(Pb) - M_4(Pb) = 508 \frac{\nu}{R}$

6. $K_{\alpha}(Ag) - L_2(Pb) = 512 \frac{\nu}{R}$

7. $L_{\alpha}(Pb) - M_4(Pb) = 516 \frac{\nu}{R}$

8. $L_{\alpha'}(Pb) - M_3(Pb) = 544 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_3(Pb) = 552 \frac{\nu}{R}$

9. $L_{\alpha'}(Pb) - M_2(Pb) = 580 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_2(Pb) = 588 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha'}(Pb) - M_1(Pb) = 587 \frac{\nu}{R}$

10. $L_{\alpha}(Pb) - M_1(Pb) = 595 \frac{\nu}{R}$

11. $K_{\alpha'}(Ag) - L_1(Pb) = 659 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_5$ u. $M_4(Pb) = 647$ bzw. $668 \frac{\nu}{R}$

12. $K_{\beta}(Ag) - L_3(Pb) = 669 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Ag) - L_1(Pb) = 672 \frac{\nu}{R}$

13. $L_{\alpha'}(Pb) - N(Pb) = 704$ bis $710 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - N(Pb) = 712$ bis $718 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_3(Pb) = 708 \frac{\nu}{R}$

14. $K_{\beta}(Ag) - L_2(Pb) = 717 \frac{\nu}{R}$

15. $L_{\beta}(Pb) - M_2(Pb) = 740 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_1(Pb) = 747 \frac{\nu}{R}$

16. $L_{\alpha'}(Pb) - \quad 0 \quad = 769 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - \quad 0 \quad = 778 \frac{\nu}{R}$

17. $L_{\beta}(Pb) - N_7$ u. $N_6(Pb) = 864$ bzw. $875 \frac{\nu}{R}$

18. $K_{\beta}(Ag) - L_1(Pb) = 877 \frac{\nu}{R}$

19. $L_{\beta}(Pb) - N_5$ u. $N_4(Pb) = 881$ bzw. $898 \frac{\nu}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - N_3(Pb) = 901 \frac{\nu}{R}$

20. $L_{\beta}(Pb) - N_2$ u. $N_1(Pb) = 920 \frac{\nu}{R}$

21. $L_{\beta}(Pb) - \quad 0 \quad = 930 \frac{\nu}{R}$

schneller. Es scheint demnach die Asymmetrie der L-Elektronen größer als die der K-Elektronen zu sein.

Die mit einer Molybdän-Antikathode und einem Silber-Strahler gemachte Aufnahme (2) zeigt ebenfalls auf der Austrittsplatte ausgesprochenere Schwärzungsmaxima an den Stellen, wo Elektronen wirkten, die durch die Molybdän-K-Strahlung aus den L-Schalen des Silbers frei gemacht wurden. Wie zu erwarten war, ist die Asymmetrie bei Silber kleiner als bei Kupfer.

Bemerkenswert ist, daß an der Stelle, die durch Pfeil 9 angegeben ist, der Intensitätsunterschied nahezu verschwindet; hier lagern sich nämlich über die $(K_{\beta}(Mo) - M(Ag))$ — Elektronen die durch die Eigenstrahlung des Silbers erzeugten $(K_{\alpha}(Ag) - L_1(Ag))$ — Elek-

tronen, die nach dem oben Gesagten auf der Eintrittsseite intensiver sein müssen. Auch die durch Pfeil 11 gekennzeichnete Stufe ist aus dem gleichen Grunde auf der Austrittsplatte weniger ausgesprochen, wenn auch hier die Gesamt-Elektronenmenge wohl durch die Wirkung der primären weißen Strahlung größer ist.

Die mit Silber-Antikathode und Silberstrahler ausgeführten Aufnahmen, auf deren Wiedergabe ich verzichten zu können glaubte, zeigen kaum einen bemerkbaren Unterschied zwischen der Austritts- und Eintrittsstrahlung, weil die primäre Silberstrahlung und die sekundären Röntgen-Strahlen, die in der Silbermembran durch die härteren weißen Strahlen hervorgerufen werden, sich übereinander lagern, und die entgegengesetzten Effekte sich größtenteils aufheben.

Schließlich folgt noch die Registrierkurve der Aufnahme: Silberantikathode — Bleistrahler. Bei Blei war nach den früher publizierten Versuchen die hier gefundene geringere Asymmetrie zu erwarten. Außerdem fallen mehrfach Elektronen, die durch die sekundären Blei-Röntgenstrahlen entstanden sind (kurze Pfeile) und solche die durch die primären Silber-Röntgenstrahlen erzeugt wurden (lange Pfeile), nahezu zusammen. Gleichwohl kann man auch hier, allerdings viel weniger deutlich die oben besprochenen Gesetzmäßigkeiten nachweisen. Im Gebiet der größeren Elektronen-Geschwindigkeiten nimmt das Verhältnis Austritts- zur Eintrittsstrahlung zu. So sind bei einer hier nicht wiedergegebenen Aufnahme, die mit einem Magnetfeld von 228 Gauß ausgeführt wurde, die Schwärzungsstreifen, die den Elektronen $K_\alpha(Ag)$ bzw. $K_{\alpha'}(Ag) - M(Pb)$ entsprechen, auf der Austrittsplatte gut zu erkennen, auf der Eintrittsplatte dagegen kaum wahrnehmbar.

Aachen, Juli 1925.

(Eingegangen 6. August 1925.)

Die statistische Begründung der Volmerschen Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe und die Konzentrationsformel.

Von S. C. Kar.

1.

Für adsorbierte Stoffe hat Volmer[1]) versuchsweise die Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ aufgestellt, wobei π die Abnahme der Oberflächenspannung der adsorbierenden Flüssigkeit bedeutet, Ω den Flächeninhalt pro Mol der Adsorptionsschicht und R die Gaskonstante. Für die Konzentration leitet er mit Benutzung der Zustandsgleichung die Formel $c = \frac{k\eta}{1-\eta\beta} e^{\frac{\eta\beta}{1-\eta\beta}}$ ab. Dabei ist v das Volumen pro Mol des Stoffes im gasförmigen Zustand, p der Druck, $c = \frac{1}{v}$, $\eta = \frac{1}{\Omega}$. In einer früheren Arbeit ist Langmuir und zuerst Reichenstein[1]) durch eine einfache Überlegung zu einer Formel für die Konzentration gelangt, mit welcher die Volmersche Formel nur annähernderweise gleichwertig ist.

In den folgenden Zeilen möchte ich durch Anwendung der Quantenstatistik unter Zugrundelegung der Annahme, daß die in der Adsorptionsschicht befindlichen Moleküle sich flächenweise bewegen, zeigen, 1. daß die Zustandsgleichung ebenso wie bei Volmer die Form $\pi(\Omega - \beta) = RT$ annimmt, 2. daß jedoch die Konzentrationsformel verschieden von der Volmerschen, aber dieselbe wie die Langmuirsche ist, und 3. daß nach dieser Methode eine Deutung der Konstante k bei dieser Formel $\left(c = \frac{k\eta}{1-k\beta}\right)$ ermöglicht ist.

2.

Wir stellen uns ein Gebilde vor, das sich aus N Molekülen erster Art, M' Molekülen zweiter Art und M'' Molekülen dritter Art zusammensetzt. Die M' Moleküle zweiter Art seien in flüssigem Zustand und die M'' Moleküle dritter Art seien in gasförmigem Zustand. Von den N Molekülen erster Art sind einige, sagen wir N', in der Flüssigkeit vorhanden, N'' in der Form einer dünnen Schicht auf der Flüssigkeitsoberfläche und N''' in dampfförmigem Zustand.

Wir haben $M' =$ konst., $M'' =$ konst. und $N' + N'' + N''' = N =$ konst.

Jedem der Moleküle N'', weil diese sich nur flächenweise bewegen können, schreiben wir einen Phasenraum zu, dessen Wert durch $\int \cdots \int dx\, dy\, dp_x dp_y$ gegeben ist, wobei p_x, p_y die linearen Momente auf der Fläche bezeichnen. Nun ist

$$\int \cdots \int dx\, dy\, dp_x dp_y = \int\int dx\, dy \int\int dp_x dp_y = (\Omega - \beta) \int 2 m \pi d E_\nu''$$

[wo $p_x^2 + p_y^2 = 2 m E_\nu''$, $E_\nu'' =$ Energie, $m =$ Masse eines Moleküls bedeutet].

Einem bestimmten Energieniveau gehört daher der Phasenraum $(\Omega - \beta) \cdot 2m \cdot E_\nu''$ an. Wenn wir $\int\int dx\, dy = (\Omega - \beta)$ setzen, haben wir uns daran zu erinnern, daß einem be-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **115**, 253, 1925.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 360, 1915.

stimmten Molekül nicht die ganze Fläche zur Verfügung steht, sondern nur diese vermindert durch den Flächenbedarf β der übrigen. Die ganze Anzahl der Zellen, aus welchen die oben gerechnete Phasenraumschicht besteht, muß daher $\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2\, m\, d E_\nu''}{h^2}$ sein, wobei h die Plancksche Konstante ist.

Setzen wir $\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2\, m\, d E_\nu''}{h^2} = z_\nu''$ und sagen wir, daß eine Anzahl n_ν'' von N'' Molekülen diesem Energieniveau zukommt, dann wird die Anzahl der Planckschen Komplexionen

$$= \frac{N''!}{\prod\limits_\nu n_\nu''!} \prod_\nu (z_\nu'')^{n_\nu''} \quad [\sum n_\nu'' = N''].$$

In gleicher Weise können wir jedem der Moleküle N''' einen Phasenraum zuschreiben, dessen Wert gegeben ist durch

$$\int \cdots \int dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z = (V-\beta')\, 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \int E_\nu'''^{\frac{1}{2}}\, dE_\nu'''$$

[wo $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2\, m\, E_\nu'''$, V = Volumen, β' = Volumenbedarf der N''' Moleküle].

Also ist in üblicher Weise die Anzahl der Komplexionen

$$= \frac{N'''!}{\prod\limits_\nu n_\nu'''!} \prod_\nu (z_\nu''')^{n_\nu'''}$$

$$\left[\sum_\nu n_\nu''' = N''', \quad z_\nu''' = \frac{(V-\beta')\, 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}}\, E_\nu'''^{\frac{1}{2}}\, dE_\nu'''}{h^3}\right].$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Verteilung der Moleküle N', die sich in der Flüssigkeit befinden, mag auch in gleicher Weise geschrieben werden wie folgt:

$$\frac{N'!}{\prod\limits_\nu n_\nu'!} \prod_\nu (z_\nu')^{n_\nu'} \quad [\sum n_\nu' = N'].$$

In diesem Falle haben wir keine genaue Kenntnis von der Bewegungsart, also keine Kenntnis von einem einem bestimmten Molekül zugehörigen Phasenraum, wenn wir unsere Betrachtung nicht auf eine sehr verdünnte Lösung beschränken wollen. Also können wir z_ν' im allgemeinen nicht genau ausdrücken. Für die Ableitung der Zustandsgleichung aber werden wir von diesen z_ν' nur verlangen, daß sie keineswegs von Ω abhängen. Wir werden annehmen, daß der Einfluß der in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle auf die Schicht berechnet wird, wenn wir das Adsorptionspotential in Betracht ziehen.

Wir müssen nun noch darauf Rücksicht nehmen, daß die Anzahl der Möglichkeiten, in welchen drei Gruppen N', N'', N''' aus N Molekülen gebildet werden können, ist

$$\frac{N!}{N'!\, N''!\, N'''!}.$$

Daher ist die ganze Anzahl der Komplexionen für die N Moleküle

$$= \frac{N!}{\prod\limits_\nu n_\nu'! \prod\limits_\nu n_\nu''! \prod\limits_\nu n_\nu'''!} \cdot \prod_\nu (z_\nu')^{n_\nu'} \prod_\nu (z_\nu'')^{n_\nu''} \prod_\nu (z_\nu''')^{n_\nu'''}. \quad \text{(A)}$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Moleküle M'' ist ähnlich wie für die Moleküle M'''

$$= \frac{M''!}{\prod\limits_\nu m_\nu''!} \prod_\nu (y_\nu)^{m_\nu''} \quad \text{(B)}$$

$$\left[\sum_\nu m_\nu'' = M'', \quad y_\nu = \frac{(V-\beta'')\, 2\pi (2 m_2)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_\nu'')^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon_\nu''}{h^3}\right].$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Moleküle M'

$$= \frac{M'!}{\prod\limits_\nu m_\nu'!} \prod_\nu (x_\nu)^{m_\nu'} \quad [\sum_\nu m_\nu' = M']. \quad \text{(C)}$$

In diesem Falle aber können wir wie für die Moleküle N' x_ν nicht genau ausdrücken. Auch können wir von x_ν nicht fordern, daß es von Ω unabhängig wird.

Durch Produktbildung von (A), (B) und (C) und Anwendung des Boltzmannschen Prinzips wird die Entropie

$$\begin{aligned} S = & -k[N \ln N - \sum_\nu \{n_\nu' \ln n_\nu' - n_\nu' \ln z_\nu'\} \\ & - \sum_\nu \{n_\nu'' \ln n_\nu'' - n_\nu'' \ln z_\nu''\} \\ & - \sum_\nu \{n_\nu''' \ln n_\nu''' - n_\nu''' \ln z_\nu'''\}] \\ & + k[M' \ln M' - \sum_\nu \{m_\nu' \ln m_\nu' - m_\nu' \ln x_\nu\}] \\ & + k[M'' \ln M'' - \sum_\nu \{m_\nu'' \ln m_\nu'' \\ & \qquad - m_\nu'' \ln y_\nu\}]. \end{aligned}$$

Nach Fortlassen der konstanten Termen $N \ln N$, $M_1 \ln M_1$, $M_2 \ln M_2$, was üblich ist, haben wir

$$\begin{aligned} S = -k \sum_\nu \Big\{ & n_\nu' \ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} + n_\nu'' \ln \frac{n_\nu''}{z_\nu''} + n''' \ln \frac{n_\nu'''}{z_\nu'''} \\ & + m_\nu' \ln \frac{m_\nu'}{x_\nu} + m_\nu'' \ln \frac{m_\nu''}{y_\nu} \Big\}. \end{aligned}$$

Unter einigen Nebenbedingungen müssen wir nun als Gleichgewichtsbedingung $dS = 0$ haben. Diese Nebenbedingungen sind

$$\text{(I)}\ \sum_\nu m_\nu' = M'; \quad \text{(II)}\ \sum_\nu m_\nu'' = M'';$$

$$\text{(III)}\ \sum_\nu n_\nu' + \sum_\nu n_\nu'' + \sum_\nu n_\nu''' = N;$$

$$\text{(IV)}\ \sum_\nu m_\nu'\varepsilon_\nu' + \sum_\nu m_\nu''\varepsilon_\nu'' + \sum_\nu n_\nu'(E_\nu' - Q + \lambda) + \sum_\nu n_\nu''(E_\nu'' - Q) + \sum_\nu n_\nu''' E_\nu''' = E = \text{konst.}$$

Die ersten drei Gleichungen sind selbstverständlich. In bezug auf die Energiegleichung müssen wir nur bemerken, daß Q die Arbeit ist, die nötig ist, um ein Molekül aus der vollständigen Ruhe in der Schicht in den Gaszustand zu bringen, und λ die Arbeit ist, die man gewinnt, wenn ein Molekül aus der vollständigen Ruhe in der Flüssigkeit in den Schichtzustand versetzt wird.

Wir führen nun die Rechnung aus:

$$\begin{aligned}-\sum_\nu \Big\{ & dn_\nu' \ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} + dn_\nu' + dn_\nu'' \ln \frac{n_\nu''}{z_\nu''} + dn_\nu'' \\ & + dn_\nu''' \ln \frac{n_\nu'''}{z_\nu'''} + dn_\nu''' + dm_\nu' \ln \frac{m_\nu'}{x_\nu'} \\ & + dm_\nu' + dm_\nu'' \ln \frac{m_\nu''}{y_\nu''} + dm_\nu'' \Big\} \\ & + k_1 \sum_\nu dm_\nu' + k_2 \sum_\nu dm_\nu'' \\ & + k_3 \Big\{\sum_\nu dn_\nu' + \sum_\nu dn_\nu'' + \sum_\nu dn_\nu'''\Big\} \\ & + a \Big\{\sum_\nu dm_\nu'\varepsilon_\nu' + \sum_\nu dm_\nu''\varepsilon_\nu'' \\ & + \sum_\nu dn_\nu'(E_\nu' - Q + \lambda) + \sum_\nu dn_\nu''(E_\nu'' - Q) \\ & + \sum_\nu dn_\nu''' E_\nu''' \Big\} = 0.\end{aligned}$$

Daraus

$$\ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} + 1 = k_3 + a(E_\nu' - Q + \lambda)$$

oder

$$n_\nu' = z_\nu' \cdot e^{k_3' + a(E_\nu' - Q + \lambda)}, \quad (k_3' = k_3 - 1).$$

Ähnlich

$$n_\nu'' = z_\nu'' \cdot e^{k_3' + a(E_\nu' - Q)},$$

$$n_\nu''' = z_\nu''' \cdot e^{k_3' - aE_\nu'}.$$

Ebenso

$$m_\nu'' = x_\nu \cdot e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} \quad [k_1' = k_1 - 1],$$

$$m_\nu''' = y_\nu \cdot e^{k_2' + a\varepsilon_\nu''} \quad [k_2' = k_2 - 1].$$

Zur Berechnung der Konstante a wenden wir die Definitionsgleichung der Entropie auf eine unendlich kleine isopyknische Erwärmung an und erhalten

$$\begin{aligned} dE &= TdS \\ &= -Tk\sum_\nu \{dn_\nu'(k_3 + a\overline{E_\nu' - Q + \lambda}) \\ &\quad + dn_\nu''(k_3 + a\overline{E_\nu'' - Q}) \\ &\quad + dn_\nu'''(k_3 + aE_\nu''') \\ &\quad + dm_\nu'(k_1 + a\varepsilon_\nu') + dm_\nu''(k_2 + a\varepsilon_\nu'')\} \\ &= -Tka \cdot dE \end{aligned}$$

[unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen].

Daraus

$$a = -\frac{1}{kT}.$$

Nun ist die freie Energie $F = E - TS$. Daher ist auf isothermem Wege

$$\begin{aligned} dF &= dE - TdS \\ &= dE + Tk\Big\{dn_\nu'\Big(1 + \ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'}\Big) - \frac{n_\nu'}{z_\nu'}dz_\nu' + \text{usw.}\Big\} \\ &= -Tk\sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu' - Q + \lambda)} dz_\nu' \\ &\quad - Tk\sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} dz_\nu'' \\ &\quad - Tk\sum_\nu e^{k_3' + aE_\nu'''} dz_\nu''' - Tk\sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} dx_\nu \\ &\quad - Tk\sum_\nu e^{k_2' + a\varepsilon_\nu''} dy_\nu \end{aligned}$$

[unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen und der Gleichgewichtsgleichungen].

Weil nun eine isotherme Veränderung der freien Energie nur so erfolgen kann, daß eine Veränderung der äußeren Parameter, etwa des Volumens V, des Flächeninhalts Ω oder irgendeines den flüssigen Zustand beschreibenden Parameters eintritt, setzen wir

$$dF = -p\,dV + \pi' d\Omega \quad \text{usw.}$$

[p ist Druck, π' ist Spannung].

In dem Ausdruck für die freie Energie, die wir oben erhalten haben, tritt $d\Omega$ in dz_ν'' und auch in dx_ν ein, da z_ν''', y_ν keine Funktionen von Ω sind und auch z_ν' von Ω nicht abhängt.

Nun haben wir bei Veränderung von Ω allein

$$\pi' d\Omega = -Tk\sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} dz_\nu'' - Tk\sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} dx_\nu$$

oder

$$\pi' = -Tk\sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} \frac{\partial z_\nu''}{\partial \Omega} - Tk\sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} \frac{\partial x_\nu}{\partial \Omega}.$$

Daher ist der Teil der Spannung, der von den Molekülen N'' herrührt,

$$= -Tk\sum_\nu e^{k_s'+a(E_\nu''-Q)}\frac{\partial z_\nu''}{\partial \Omega}.$$

Dieser Teil ist nach Volmerscher Ausdrucksweise

$$= \sigma - \sigma_0 = -\pi.$$

Daher

$$\pi = Tk\sum_\nu e^{k_s'+a(E_\nu''-Q)}\frac{2m\,dE_\nu''}{h^2}$$

$$= \frac{Tk}{\Omega-\beta}\sum_\nu e^{k_s'+a(E_\nu''-Q)}z_\nu''$$

$$= \frac{Tk}{\Omega-\beta}\sum_\nu n_\nu'' = \frac{Tk}{\Omega-\beta}N'',$$

d. h.

$$\pi(\Omega-\beta) = kN''T.$$

Wenn die Gleichung auf ein Mol bezogen ist, ist $\pi(\Omega-\beta) = RT$, wobei R die Gaskonstante ist.

3.

Wir wollen nun noch die Konzentrationsformel ableiten. Wir haben für die ganze Anzahl der in der Adsorptionsschicht befindlichen Moleküle

$$\sum_\nu n_\nu'' = \sum_\nu z_\nu''\, e^{k_s'+a(E_\nu''-Q)}$$

$$= e^{k_s'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^2}\int_0^\infty e^{-\frac{E_\nu''}{kT}}\,dE_\nu''$$

$$= e^{k_s'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^3}\cdot(kT).$$

Bezogen auf ein Mol wird die Formel N (Avogadrosche Zahl)

$$= e^{k_s'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^2}\cdot(kT),$$

wobei Ω = Flächeninhalt pro Mol ist.

Wir haben in gleicher Weise für die Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle

$$\sum_\nu n_\nu''' = \sum_\nu z_\nu'''\, e^{k_s'+aE_\nu'''}$$

$$= e^{k_s'}\cdot\frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot(2\pi)}{h^3}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot(kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Wenn V das Volumen pro Mol ist, ist N (Avogadrosche Zahl)

$$= e^{k_s'}\cdot\frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot(2\pi)}{h^3}\cdot\sqrt{\pi}\cdot(kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Daraus folgt

$$(\Omega-\beta) = \frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{1}{2}}\cdot\pi^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{h}\cdot e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Wenn wir β' vernachlässigen und

$$\frac{(2m)^{\frac{1}{2}}\cdot\pi^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{h}\cdot e^{-\frac{Q}{kT}} = k$$

setzen, haben wir

$$(\Omega-\beta) = V\cdot k$$

oder

$$\left(\frac{1}{\eta}-\beta\right) = \frac{1}{c}\cdot k$$

d. h.

$$c = \frac{k\eta}{1-\eta\beta},$$

dieselbe Formel wie die Langmuirsche. Wir können nun k in einer für das numerische Rechnen bequemeren Form ausdrücken, nämlich

$$k = \frac{(2M)^{\frac{1}{2}}\cdot(3\cdot1416)^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{Nh}\cdot e^{-\frac{\alpha}{kT}},$$

wobei M das Molekulargewicht, α das Verdampfungs- bzw. Adsorptionspotential pro Mol, R die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl und h die Plancksche Konstante ist.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, daß die hier gegebene Methode auch dann gilt, wenn die Moleküle (die hier als erster Art bezeichnet sind) sich nicht wie bei uns in drei, sondern nur in zwei Zuständen befinden, z. B. als eine verdünnte Lösung und eine Schicht, oder ein Gas und eine Schicht. Bekanntlich ist in einer verdünnten Lösung der Aggregatzustand derselbe wie in einem Gas. Bei der Konstante k der Konzentrationsformel wird Q das Adsorptions- bzw. Verdampfungspotential, je nachdem wir eine verdünnte Lösung und eine Schicht oder ein Gas und eine Schicht betrachten.

(Eingegangen 7. August 1925.)

Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt.

Von W. Widder.

I. Paraffin und Wachs.

M. Segel[1]) hat für Paraffin den Elastizitätsmodul E bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dabei Ergebnisse erhalten, die in Tab. I unter „Nach Segel" angeführt sind.

Ist E_0 der Elastizitätsmodul dieses Paraffins bei 0^0 C und nimmt man an, E ändere sich linear abnehmend mit der Temperatur, so wird also der Elastizitätsmodul E_t bei der Temperatur t^0 etwa erhalten durch die Beziehung

$$E_t = E_0 - c\cdot t,$$

wobei c eine Konstante ist.

1) Phys. Zeitschr. 1, 127, 1899.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man:

$$E_0 = 253{,}3 \quad ;$$
$$c = \quad 5{,}614.$$

Unter Verwendung dieser Werte bekommt man dann für die Größen E die im folgenden zusammengestellten Ergebnisse:

Tabelle I.

t^0	E berechnet	Nach Segel	Unterschied
5,7	221,3	223,4	— 2,1
6,9	214,5	216,7	— 2,2
7,4	211,7	210,4	+ 1,3
11,0	191,5	192,0	— 0,5
12,4	183,6	182,2	+ 1,4
13,1	179,7	177,0	+ 2,7
16,0	163,4	164,1	— 0,7
16,4	161,2	158,8	+ 2,4
17,9	152,8	151,6	+ 1,2
20,2	139,9	140,0	— 0,1
23,0	124,1	127,4	— 3,3

Dieses Ergebnis läßt bei der hier möglichen Genauigkeit in der Bestimmung der Größen E wohl den Schluß zu, daß sich E hier in der Tat linear abnehmend mit der Temperatur ändert.

Man darf endlich wohl annehmen, daß sich Paraffin auch weiterhin in dieser Weise verhält und daß sich sein Elastizitätsmodul E beim Schmelzpunkt τ^0 der Null nähert, daß also

$$E_0 - c \cdot \tau = 0,$$
$$\tau = \frac{E_0}{c}$$

wird; man erhält dann für die Schmelztemperatur τ dieses Paraffins den Wert $45{,}1^0$.

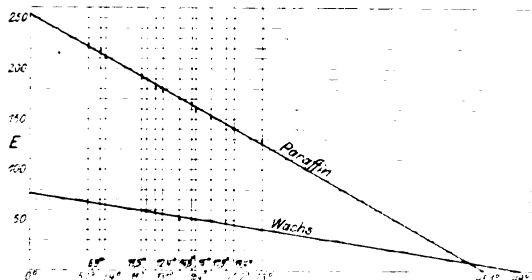


Fig. 1.

Fig. 1 gibt die obiger Tabelle entsprechenden Größen E und die durch die berechneten Werte bestimmte Gerade wieder.

M. Segel[1]) fand ferner für den Modul E von Wachs die in Tab. II unter „Nach Segel" verzeichneten Werte.

1) l. c.

In der gleichen Weise wie vorher erhält man für Wachs:

$$E_0 = 76{,}1 \quad ;$$
$$c = \quad 1{,}55;$$
$$\tau = 49{,}0^0$$

und

Tabelle II.

t^0	E berechnet	Nach Segel	Unterschied
11,5	58,2	59,1	— 0,9
14,8	53,1	51,7	+ 1,4
19,4	46,0	46,6	— 0,6

Vgl. die Darstellung hierzu in Fig. 1.

II. Metalle.

Cl. Schäfer[1]) fand auf Grund von Untersuchungen an einer Reihe von Metallen, daß sich der Elastizitätsmodul (η_t) im allgemeinen darstellen läßt als eine lineare Funktion der Temperatur:

$$\eta_t = \eta_{20}(1 - \alpha(t - 20))$$

und daß diese Gleichung ausnahmslos für alle von ihm untersuchten Metalle im Intervall von -186^0 bis 20^0 gelte.

a) Eisen.

In den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (3. Aufl., 1905, S. 44) findet sich für den Modul E von Eisen folgende Tabelle von Slotte:

Tabelle III.

t^0	E
8,4	19687
20,4	19385
30	19226
40	19137
50	19037
60	19004

Nimmt man an, der Modul E ändere sich auch für Eisen allgemein linear mit der Temperatur und werde für den Schmelzpunkt zu Null, so erhält man durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf diese Tabelle, in derselben Weise wie oben bei Paraffin, für den Schmelzpunkt τ des Eisens das überraschende Ergebnis $\tau = 1532{,}8^0$. (Die Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923 geben für den Schmelzpunkt des Eisens an: 1510^0, 1532^0, 1515^0, 1524^0 bis 1527^0, 1525^0, 1514^0, 1528^0, $1533^0 + 1^0$.) Es liegt also die Annahme nicht fern, daß sich der Modul E auch für

1) Diss. Bonn 1900; vgl. auch Ann. d. Phys. **5**, 220ff, 1901.

Eisen linear mit der Temperatur ändert und für den Schmelzpunkt der Null gleichkommt, daß also auch hier gilt:

$$E_t = E_0 - c \cdot t, \quad E_0 = c \cdot \tau,$$

oder daß E_t sich darstellen läßt durch

$$E_t = c(1533 - t).$$

Unter Zugrundelegung dieser Beziehung ergibt obige Tabelle mittels der Methode der kleinsten Quadrate:

$$c = 12{,}847$$

und

$$E_0 = 19695, \quad E_{100} = 18410, \quad E_{-100} = 20980.$$

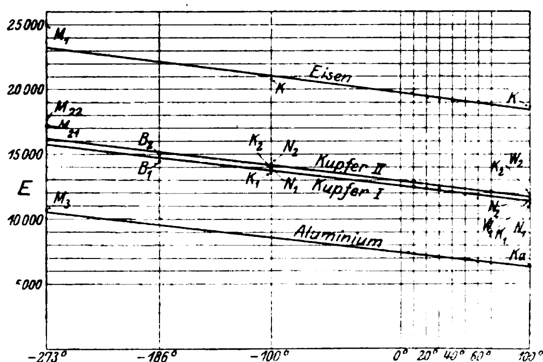


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die der Tabelle von Slotte entsprechenden Größen E und die nach der Methode der kleinsten Quadrate sich ergebende Gerade

$$E_0 = 19695, \quad E_{100} = 18410 \, (E_{1533} = 0)$$

dargestellt.

Kupffer[1]) fand für Eisen eine Abnahme von E um 5,5 Proz. bei Erwärmung von 0° bis 100°; für $E_0 = 19695$ ergibt sich somit $E_{100} = 18611$ und $E_{-100} = 20779$ (Punkte K in Fig. 2).

A. Mallock[2]) bestimmte für Eisen den Quotienten $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}27$; $E_0 = 19695$ würde somit $E_{-273} = 25012$ (Punkt M_1) ergeben. Die Annahme, daß sich E bis zur Temperatur -273^0 linear ändert, würde demgegenüber (für $\tau = 1533^0$) für den Quotienten $\frac{E_{-273}}{E_0}$ den Wert 1,18 bedingen.

b) Kupfer.

Slotte[3]) fand für den Modul E von „Kupfer I" und „Kupfer II":

Tabelle IV.

t^0	E Kupfer I	E Kupfer II
10	12507	12931
20	12393	12711
30	12274	12507
40	12099	—
50	11859	12286
60	11576	—
70	—	12065

Bei Kupfer I ist unter den Werten E die Differenz (114) zwischen dem ersten und zweiten nahe gleich der Differenz (119) zwischen dem zweiten und dritten Werte. Aus diesen drei Zahlen für 10°, 20°, 30° ergibt sich bei den gleichen Voraussetzungen wie für Eisen nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Schmelzpunkt des Kupfers 1083,6° (vgl. in den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923) besonders: 1084,1°; 1082,6°; 1082,8°; 1083°; 1083°!).

Nimmt man als den Schmelzpunkt des Kupfers 1083° an und setzt — in gleicher Weise wie oben —

$$E_t = c \cdot (1083 - t),$$

so ergibt die Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf Grund der ganzen Tabelle für Kupfer I:

$$c = 11{,}565$$

und

$$\begin{aligned} E_0 &= 12525, \\ E_{15} &= 12352, \\ E_{24} &= 12247, \\ E_{100} &= 11368, \\ E_{-100} &= 13682 \text{ (Fig. 2!)}. \end{aligned}$$

J. R. Benton[1]) bestimmte für Kupfer das Verhältnis $\frac{E_{-186}}{E_{24}}$ gleich 1,180; für $E_{24} = 12247$ ergibt dieser Wert $E_{-186} = 14451$ (Punkt B_1), während unsere Berechnung $E_{-186} = 14676$ ergeben würde, was dem Verhältnis $\frac{E_{-186}}{E_{24}} = 1{,}198$ entspricht.

Für Kupfer fand A. Mallock[2]):

$$\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}37,$$

d. i. $E_{-273} = 17159$ (Punkt M_{21}) für $E_0 = 12525$; nach den hier gemachten Voraussetzungen wäre $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}252$.

1) Siehe Chwolson, Lehrb. d. Phys. I, 1, 1918, 2. Aufl., S. 329.
2) Proc. of the Royal Society **95**, 429ff., 1919.
3) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.

1) Phys. Rev. **16**, **17**, 20, 1903.
2) l. c.

Wertheim[1]) bestimmte unter anderm für Kupfer:

$$E_{15} = 10519, \quad E_{100} = 9827,$$

d. i. $\frac{E_{100}}{E_{15}} = 0{,}9343$ und somit (für den berechneten Wert $E_{15} = 12352$) $E_{100} = 11539$ (Punkt W_1).

Kupffer[2]) fand für den Modul E von Kupfer eine Abnahme um 8,2 Proz. bei Erwärmung von 0° bis 100°; dies bedingt hier den Wert $E_{100} = 11498$ und dementsprechend $E_{-100} = 13552$ (Punkte K_1).

Chilton Noyes[3]) gibt für den Temperaturkoeffizienten von E für Kupfer den Wert 0,001020 an; diese Zahl würde hier die Werte $E_{100} = 11247$ und $E_{-100} = 13803$ (Punkte N_1) ergeben.

Nach Kupffer wäre also der Temperaturkoeffizient ε von E ($E_t = E_0(1 - \varepsilon t)$) 0,00082, nach Chilton Noyes 0,00102; nach den hier zugrunde gelegten Voraussetzungen würde $\varepsilon = 0{,}000923$ sein müssen (das Mittel aus den beiden vorhergehenden Zahlen).

In gleicher Weise wie für Kupfer I ergab sich die Darstellung für Kupfer II in Fig. 2 (Punkte M_{22}, B_2, W_2, K_2, N_2).

c) Aluminium.

Für dieses Metall endlich bestimmte Slotte[4]):

Tabelle V.

t^0	E
6	7478
11	7330
20	7200
30	7082
40	6974
50	6794
60	6698
70	6606

Auch hier ist es auffallend (vgl. Kupfer I), daß die in der Folge annähernd gleiche Differenzen zeigenden Zahlen 7200, 7082, 6974 in derselben Weise wie bei Kupfer den Schmelzpunkt des Aluminiums — 657° — ergeben. (Vgl. bei Landolt-Börnstein (1923): 658°; 658,5°; 658,7°!).

Unter Zugrundelegung des Schmelzpunktes $\tau = 658^0$ wurde, wie für Eisen und Kupfer, für Aluminium erhalten:

$$c = 11{,}287$$

und

$$E_0 = 7427,$$
$$E_{100} = 6298,$$
$$E_{-273} = 10508,$$

ferner — nach Mallock[1]) $\left(\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}44\right)$ — $E_{-273} = 10695$ (Punkt M_3).

Bei allgemeiner Gültigkeit der Beziehung

$$E_t = E_0 - c \cdot t$$

zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Schmelzpunkt (658°) wäre $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}415$, welcher Wert dem Quotienten 1,44 (Mallock) sehr nahe kommt (vgl. Punkt M_3!).

Nach N. Katzenelsohn[2]) beträgt die Änderung des Moduls E bei Aluminium zwischen 20° und 100° im Mittel 15,6 Proz.; für den von Katzenelsohn bestimmten Wert $E_{20} = 7540$ ergibt sich somit $E_{100} = 6364$ (Punkt Ka). —

Somit liegt wohl der Schluß nahe, daß allgemein bei Eisen, Kupfer und Aluminium der Elastizitätsmodul E linear mit der Temperatur abnimmt und für den Schmelzpunkt den Wert Null erreicht.

Bei anderen Metallen zeigt sich die hier vermutete Regel wesentlich schlechter bestätigt. Es scheint, als ob die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Moduls E über ein großes Temperaturgebiet mit experimentellen und grundsätzlichen Schwierigkeiten behaftet ist, so daß die Beantwortung der schon von Cl. Schäfer (l. c.), Mallock (l. c.) und anderen aufgeworfenen Frage nach Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Elastizitätsmodul, insbesondere die Frage, ob allgemein für die Metalle der Modul E eine lineare Funktion der Temperatur und für den Schmelzpunkt gleich Null ist, erst von sehr sorgfältigen neuen Messungen erwartet werden darf.

Sollte letztere Frage bejaht werden, so würde man stets den Modul E_t eines Metalls etwa durch die Beziehung

$$E_t = E_{t'}(1 - \varepsilon_{t'}(t - t'))$$

darstellen können, wobei der Temperaturkoeffizient $\varepsilon_{t'}$ für die Temperatur t'^0 C, wenn für den Schmelzpunkt τ der Modul E_τ gleich Null ist, den Wert

$$\varepsilon_{t'} = \frac{1}{\tau - t'}$$

hätte; daß dieser Koeffizient $\varepsilon_{t'}$ in irgendeiner Beziehung zum linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{t'}$ des betreffenden Metalls stehen wird,

1) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.
2) l. c
3) Siehe Winkelmann, Handb. d. Phys. I, 1, 1908. S. 565.
4) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.

1) l. c.
2) Diss. Berlin 1887. S. 58.

Tabelle VI.

	Schmelzpkt. τ^0	ε_{20}	β_{20}	q_{20}	β_{-190}	q_{-190}
Aluminium . .	658	0,001567	0,0000238	65,80	0,00001854	63,53
Antimon . . .	630	1639	1088	150,7	—	—
Blei	327	3257	2756	118,2	270	71,64
Cadmium . . .	321	3322	2879	115,4	—	—
Chrom	1550	06536	0824	79,32	—	—
Eisen	1533	06609	11	60,09	093 (— 180°)	62,77 (— 180°)
Gold	1064	09579	143	66,98	1316	60,65
Iridium	2360	04274	0658	64,95	568	69,05
Kobalt	1490	06803	1234	55,13	—	—
Kupfer	1083	09407	1623	57,96	1428	54,97
Magnesium . .	1240	08197	2209	37,11	159	43,98
Mangan	650	1587	261	60,82	213	55,82
Molybdän . . .	2500	04032	0549	73,45	0416	89,36
Nickel.	1452	06983	1262	55,34	1031	59,03
Osmium. . . .	2500	04032	07	57,60	—	—
Palladium. . .	1550	06536	1176	55,58	1042	55,12
Platin	1764	05734	09107	62,96	0816	62,68
Rhodium . . .	1970	05128	086	59,63	0485	95,37
Silber	961	1063	1899 (Mittel)	55,96	155	56,00
Tantal.	2798	03600	0650	55,38	—	—
Tellur	450	2326	370 (Mittel)	62,85	—	—
Wolfram . . .	2900	03472	0456	76,15	038	74,19
Zink.	419	2506	358	70,01	—	—
Zinn.	232	4717	2138	220,6	2257 (— 183°)	106,8 (— 183°)

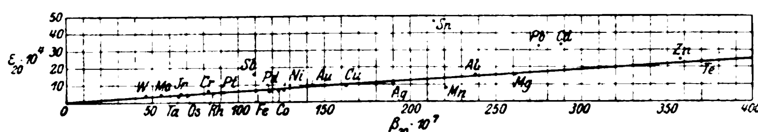


Fig. 3.

ist einleuchtend[1]), zumal, wie bekannt, das Produkt aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der absolut gemessenen Schmelztemperatur für viele Stoffe nahezu konstant ist. In diesem Sinne wurden versuchsweise im folgenden für eine größere Anzahl von Metallen je der Quotient $\varepsilon_{20} = \frac{1}{\tau - 20}$, der lineare A.K. β_{20} und das Verhältnis $\frac{\varepsilon_{20}}{\beta_{20}} = q_{20}$, endlich noch das entsprechende Verhältnis $\frac{\varepsilon_{-190}}{\beta_{-190}} = q_{-190}$ zusammengestellt[2]):

Diese Tabelle und die ihr entsprechende Fig. 3 lassen erkennen, daß eine vielleicht einfache Beziehung zwischen $\varepsilon_{t'}$ und $\beta_{t'}$ besteht, wenn auch verschiedene Metalle (*Sb, Sn, Mn, Pb, Cd*) sich anders zu verhalten scheinen wie die übrigen. Die in Fig. 3 gezeichnete Gerade entspricht dem Mittel der Verhältnisse q_{20}, ausgenommen derer für *Sb, Sn, Mn, Pb, Cd*, und es scheint, als ob für die Mehrzahl der Metalle das Verhältnis $q_{t'}$ die gleiche Zahl sein müßte. Auch zeigt das Verhältnis q_{-190} in verschiedenen Fällen (*Al, Fe, Cu, Ni, W*) eine große, in einigen (*Pd, Pt, Ag*) eine geradezu auffallende Annäherung an das Verhältnis q_{20}, so daß die Frage nahe liegt, ob nicht das Verhältnis $q_{t'}$ bei jeder Temperatur eine konstante Zahl ist.

Würzburg, Anfang August 1925.

(Eingegangen 5. August 1925.)

1) Vgl. Cl. Schäfer, l. c., S. 231.

2) Die Werte τ, β_{20} und β_{190} (β_{191}) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923), nur die Größen β_{20} von Antimon, Osmium und Rhodium sind einer Tabelle im Lehrb. d. prakt. Phys. von Kohlrausch (1921) entnommen.

Über den Unterschied zwischen einigen Formen der thermodynamischen Hauptsätze.

Von Witold Jazyna.

Inhaltsübersicht. Es wird an zwei einfachen Beispielen nachgewiesen, welche Rolle die Wahl der Form der thermodynamischen Hauptsätze spielt bei der Lösung der Aufgaben: 1. Verwandlung der Wärme in Arbeit und 2. Bestimmung der Körperzustände.

Bei der Lösung mancher praktischen sowohl wie auch theoretischen Aufgaben spielt die be-

sondere Form, in der man die thermodynamischen Sätze anwendet, im allgemeinen keine wesentliche Rolle. Der Umstand beeinflußt aber das Resultat nur dann nicht, wenn die verschiedenen Formen des Hauptsatzes im Verhältnisse zu den Bedingungen der Aufgabe vollständig äquivalent sind. Daß dies nicht immer zutrifft, kann man z. B. auf Grund der folgenden äußerst einfachen Betrachtungen erklären.

Dazu muß ich zunächst einige von mir benutzte Begriffe definieren, die nicht zu der gewöhnlichen Terminologie gehören.

Der Gegenstand, der in der gewöhnlichen Terminologie durch die Wörter „die zugeführte Wärmemenge" charakterisiert ist, bleibt in einigen Fällen wenigstens unbestimmt. Mit diesen Worten kann man entweder z. B. die Wärmemengen, die wirklich zugeführt wurden, d. h. nur positive

$$\Delta Q^{(+)} \text{ oder } \int_1^2 \Delta Q^{(+)}$$

oder auch, mit gleichem Recht, die algebraische Summe aller Wärmemengen, d. h.

$$\int_1^2 \Delta Q = \int_1^2 \Delta Q^{(+)} + \int_1^2 \Delta Q^{(-)}$$

bezeichnen, wobei der Index (+) und (—) die positive bzw. negative Wärmemenge bedeutet.

Die beizufügenden Begriffe, z. B. „wirklich", „alle", „im ganzen" usw., die man oft benutzen muß, um Mißverständnisse zu beseitigen, erscheinen mir im allgemeinen zwecklos, da der Begriff „zugeführte Wärme" selbst, streng genommen, wenigstens in einigen Fällen, keinen objektiven Sinn hat.

In der Tat, nehmen wir einen umkehrbaren Kreisprozeß (Fig. 1). Auf dem Wege 1 — *m* — 2

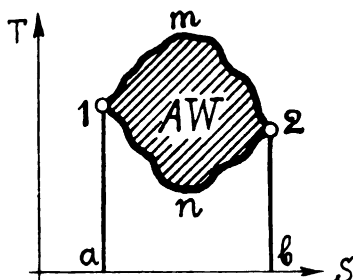


Fig. 1.

nimmt der Körper zuerst von außen die Wärmemenge

$$Q_{1-m-2} = Fl\,(a - 1 - m - 2 - b)$$

auf und danach gibt er auf dem Wege 2 — *n* — 1 die Wärmemenge

$$Q_{1-n-2} = Fl\,(a - 1 - n - 2 - b)$$

nach außen ab.

Die Differenz

$$Q_{1-m-2} - Q_{1-n-2}$$

ist ja auch dem Körper in Form nach außen abgegebener mechanischer Arbeit W entzogen.

Somit bleiben im Anfangs- und Endzustand die Wärmeinhalte, ja auch alle anderen physikalischen Eigenschaften des Körpers unverändert und im ganzen hat es streng genommen keinen Sinn, von der dem Körper zugeführten Wärme zu sprechen.

Im Außenraum dagegen bleiben infolge des Kreisprozesses einige konkrete Veränderungen. Es kann nämlich die mechanische Arbeit W erscheinen und es kann deren äquivalenter Wärmeaufwand $Q_{1-m-2} - Q_{1-n-2}$ stattfinden.

Diesen Aufwand der Wärme, der im allgemeinen nichts anderes als die algebraische Summe der positiven und negativen Wärmemengen ist[1]), und der nur auf Grund der Hauptsätze der Thermodynamik erkennbar ist, nenne ich den thermodyamischen Wärmeaufwand.

Es ist also kein Unterschied zwischen dem thermodynamischen Wärmeaufwand und den Symbolen

$$\Delta Q \text{ und } \int_1^2 \Delta Q,$$

die als analytische Bezeichnungen dieses physikalischen Gegenstandes betrachtet werden können.

Ferner muß man von dem thermodynamischen Wärmeaufwand den oberen und den unteren Wärmeaufwand, d. h. die Summe nur der positiven oder nur der negativen Wärmemengen

$$\int_1^2 \Delta Q^{(+)} \text{ und } \int_1^2 \Delta Q^{(-)} \qquad \text{(I)}$$

unterscheiden. Wird z. B. der obere Wärmeaufwand positiv oder negativ, hängt dies nur von der Richtung des Prozesses ab, weil die Vorzeichen der Wärme immer in bezug auf den Körper bestimmt sind. Allerdings bei zwei Integralen (bzw. Summen) (I), die für ein und dieselbe Zustandsänderung berechnet sind, gehört der Begriff „der obere Wärmeaufwand"

1) D. h. die Wärmemenge, die auf der linken Seite der Gleichung des ersten Hauptsatzes steht und nach der rechten Seite dieser Gleichung im allgemeinen sich teils in die innere Energie, teils in die äußere Arbeit verwandelt.

zu demjenigen, dessen absoluter Wert größer ist.

Es ist also klar, was für ein Unterschied zwischen dem oberen und dem unteren Wärmeaufwand in jedem einzelnen Fall besteht, wenn auch die Bezeichnungen dieser Begriffe noch identisch bleiben. Man kann aber auch in allgemeinen analytischen Ausdrücken (I) den Unterschied verdeutlichen, wenn man die Richtung des Prozesses in folgender Weise bezeichnet.

Nennen wir die Zustandsänderung, bei welcher der thermodynamische Wärmeaufwand positiv ist, d. h.

$$\int_1^2 \Delta Q > 0$$

Arbeitsprozeß und bezeichnen wir die Richtung dieser Zustandsänderung mit

$$\int^{\curvearrowleft} \left(\text{bzw. mit } \ointctrclockwise \text{ für Kreisprozeß}\right).$$

Den umgekehrten Prozeß, welcher durch die Bedingung

$$\int_1^2 \Delta Q < 0$$

charakterisiert ist, nennen wir Heiz- oder Kälteprozeß und dessen Richtung kann mit dem Symbol $\int^{\curvearrowright}$ $\left(\text{bzw. } \ointclockwise \text{ für Kreisprozeß}\right)$ bezeichnet werden[1]).

Dementsprechend erhalten die verschiedenen Wärmeaufwände bei verschiedenen Zustandsänderungen die folgenden Bezeichnungen:

die Wärmeaufwände	bei den Arbeitsprozessen	bei den Heiz- oder Kälteprozessen
thermodynamische	$\int^{\curvearrowleft} \Delta Q,\ \ointctrclockwise \Delta Q$	$\int^{\curvearrowright} \Delta Q,\ \ointclockwise \Delta Q$
obere	$\int^{\curvearrowleft} \Delta Q^{(+)},\ \ointctrclockwise \Delta Q^{(+)}$	$\int^{\curvearrowright} \Delta Q^{(-)},\ \ointclockwise \Delta Q^{(-)}$
untere	$\int^{\curvearrowleft} \Delta Q^{(-)},\ \ointctrclockwise \Delta Q^{(-)}$	$\int^{\curvearrowright} \Delta Q^{(+)},\ \ointclockwise \Delta Q^{(+)}$

Hier ist notwendig zu betonen, daß die Beziehung

$$\int^{\curvearrowleft} \Delta Q = -\int^{\curvearrowright} \Delta Q$$

nur für den thermodynamischen Wärmeaufwand gilt.

Somit ist beim Arbeitsprozeß der obere Wärmeaufwand notwendig positiv, der untere dagegen negativ und beim Heiz- oder Kälteprozeß ist es umgekehrt.

Mit Hilfe dieser Begriffe, die bei jeder Zustandsänderung einen strengen Sinn haben, kann man eine äußerst bequeme und allgemeingültige Begriffbestimmung der Wirkungsgrade der Kreisprozesse ableiten[2]).

Es ist nämlich

1. $\eta_T = \dfrac{\ointctrclockwise \Delta Q}{\ointctrclockwise \Delta Q^{(+)}}$ — der thermische Wirkungsgrad,

2. $\eta_f = \dfrac{\ointclockwise \Delta Q^{(+)}}{\ointclockwise \Delta Q} = -\dfrac{\ointctrclockwise \Delta Q^{(+)}}{\ointctrclockwise \Delta Q}$ — der Wirkungsgrad der Kälteleistung,

3. $\eta_h = \dfrac{\ointclockwise \Delta Q^{(-)}}{\ointclockwise \Delta Q} = -\dfrac{\ointctrclockwise \Delta Q^{(-)}}{\ointctrclockwise \Delta Q}$ — der Wirkungsgrad der Heizleistung,

1) Den adiabatischen Prozeß, bei welchem $\Delta Q = 0$ ist, ja auch alle anderen Zustandsänderungen, bei welchen $\int_1^2 \Delta Q = 0$ ist, kann man als „neutrale" bezeichnen. Da bei diesen Prozessen die Gleichung $\int_1^2 \Delta Q^{(+)} = -\int_1^2 \Delta Q^{(-)}$ gilt, so ist es für diese Fälle gleichbedeutend, welches von den Integralen $\int_1^2 \Delta Q^{(+)}$ und $\int_1^2 \Delta Q^{(-)}$ als oberer bzw. unterer Wärmeaufwand betrachtet wird.

2) Zugleich läßt dies auch einen wesentlichen Unterschied zwischen den sogenannten „isodiabatischen" und Carnotschen Kreisprozesse verdeutlichen.

wobei die Zeichen — in den Formeln 2. und 3. stehen, weil die Verhältnisse η_f und η_k in bezug auf den positiven thermodynamischen Wärmeaufwand $\oint \Delta Q = -\oint$ berechnet sein müssen.

Von diesem Gesichtspunkte aus gilt der Satz, daß unter allen Umständen die im ganzen zugeführte Wärmemenge als Arbeitsleistung erscheint, gleichgültig ob dU[1]) dauernd gleich Null ist oder ob nur U_2 gleich U_1 ist, nur dann, wenn man unter den Worten „im ganzen zugeführte Wärmemenge" in Wirklichkeit den thermodynamischen Wärmeaufwand versteht, sonst nicht.

Die später behandelte Aufgabe: „Bei welchen Umständen ist alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme (der obere Wärmeaufwand) der äußeren Arbeit äquivalent" kann nur mit Hilfe der differenzialen Form des ersten Hauptsatzes gelöst werden, dagegen erfordert die gleiche Aufgabe mit dem thermodynamischen Wärmeaufwande die Anwendung der Integralform des ersten Hauptsatzes.

Der Umstand, daß für diese beiden Fälle der Verlauf der Zustandsänderung im einzelnen verschieden, und zwar mit der Konstanz im ersten und mit der Änderung der inneren Energie U im zweiten Fall verbunden ist, gibt eine ausführliche Erklärung, warum die Lösung, die man aus der Integralform erhält, als nur im zweiten Fall gültige betrachtet werden kann. Dies erscheint natürlich als eine Folge der Strenge in der Terminologie.

Schließlich sind die „Wärme" und die „Arbeit" auf Grund des ersten Hauptsatzes bei allen Umständen äquivalent; dagegen erscheinen die „Wärmeaufwände" und die „Arbeitsleistungen" in äquivalenten Mengen nur unter einigen speziellen Bedingungen.

Es ist nämlich die Arbeitsleistung äquivalent mit dem thermodynamischen Wärmeaufwand bei irgendwelchem Prozeß, der nur der Bedingung

$$U_2 = U_1$$

unterliegt (also nicht nur beim Kreisprozeß). Dagegen tritt die Äquivalenz der Arbeitsleistung mit dem oberen Wärmeaufwand nur beim isodynamischen Prozeß, d. h. unter der Bedingung

$$dU = 0$$

und nicht beim Kreisprozeß, auf.

Es sei z. B. die folgende Aufgabe zu lösen: Bei welchen Umständen ist alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme der äußeren Arbeit äquivalent? Wenn wir zur Lösung dieser Aufgabe zunächst die differenziale Form

$$\Delta Q = dU + A\,\Delta W \qquad (1)$$

des ersten Hauptsatzes nehmen, so erhalten wir als Charakterisierung der Umstände

$$dU = 0$$

und folglich

$$U = \text{const.}$$

Also alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme ist beim sogenannten isodynamischen Prozeß der äußeren Arbeit äquivalent (Fig. 2);

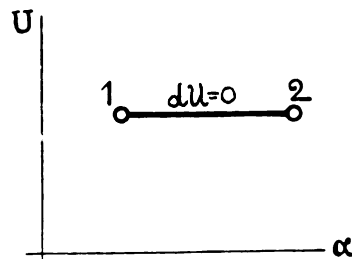


Fig. 2.

und dies ist die einzige richtige Lösung der Aufgabe.

Andere Lösungen, die wir erhalten, wenn wir die endliche Form des ersten Hauptsatzes

$$Q = U_2 - U_1 + A W \qquad (2)$$

anwenden, sind ungültig.

Nämlich aus (2) folgt

$$U_2 - U_1 = 0$$

oder

$$U_2 = U_1,$$

die Bedingung, welche nur fordert, daß die Anfangs- und Endzustände auf einer und derselben Linie konstanter innerer Energie

$$U = \text{const.}$$

liegen sollen (Fig. 3). Dies aber bedeutet durchaus nicht, daß zwischen der dem Körper wirklich zugeführten Wärme (dem oberen Wärmeaufwand) und von diesem Körper geleisteten äußeren Arbeit die Äquivalenz notwendig existiert.

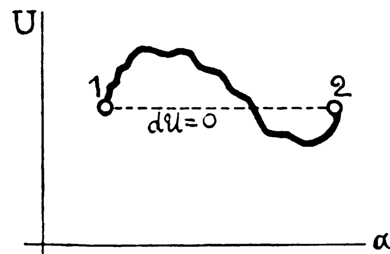


Fig. 3.

1) Wobei U die innere Energie der Körper und bzw. U_1 und U_2 die Werte der inneren Energie im Anfangs- und Endzustande bedeuten.

Ferner kann man die Bedingungen der Aufgabe in solcher Weise verändern, daß nur die endliche Form (2) mit Erfolg anwendbar wird, dagegen die Form (1) zu dem allgemein ungültigen Resultat führt.

Denken wir z. B., daß bei irgendwelchem Prozeß der thermodynamische Wärmeaufwand der äußeren Arbeit äquivalent ist, und die Aufgabe darauf hin gerichtet ist, diesen Prozeß zu bestimmen.

Ohne weiteres ist es klar, daß das Resultat

$$dU = 0$$

(der isodynamische Prozeß), der sich aus der differenzialen Form (1) ergibt, allgemein als ungültig betrachtet werden kann. Im vorliegenden Fall ergibt nur die Anwendung der endlichen Form (2) ein allgemeingültiges Resultat

$$U_2 = U_1.$$

Freilich ist hier die innere Energie U im allgemeinen keine konstante und zwischen den Zuständen 1 und 2 kann U offenbar sich ändern, in solcher Weise aber, daß die beiden Zustände 1 und 2 entweder auf einer und derselben isodynamischen Linie liegen (Fig. 3) oder vollständig zusammenfallen (Fig. 4). Im letzteren

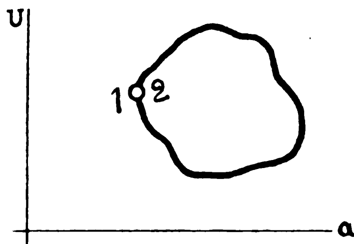


Fig. 4.

Fall stellen die Zustandsänderungen des Körpers einen Kreisprozeß dar, und nur in diesem Fall hat es Sinn, über den Wirkungsgrad der Umsetzungen der Wärme in Arbeit zu sprechen, sonst nicht[1]).

Die Frage, die hier vollständig offen steht, über den Charakter der in beiden Fällen (Fig. 2, 3 u. 4) betrachteten Prozesse, und zwar über die Gestalt der Linie des Prozesses im $U\alpha$-Diagramm (wobei α einen entsprechend gewählten Parameter bedeutet) kann näher nur auf Grund einiger beizufügenden charakteristischer Umstände, allgemein aber nicht im Sinne eines isodynamischen Prozesses bzw. einer isodynamischen Linie beantwortet werden.

Nehmen wir auch ein Beispiel mit der Absicht, den Unterschied zwischen der differenzialen und endlichen Form des zweiten Hauptsatzes in bezug auf die Zustandsgleichung der Körper zu erklären.

Eine seit langem bekannte Forderung des zweiten Hauptsatzes in differenzialer Form

$$\varDelta Q = T dS$$

besteht darin, daß bei einem umkehrbaren isothermischen Prozeß die elementare Arbeit

$$\varDelta W = p\, dv$$

ein vollständiges Differenzial sein muß. Diese Forderung folgt unmittelbar aus der Gibbsschen Gleichung

$$T dS - dU - A p\, dv = 0,$$

da, bei $T = \text{const}$, die Arbeit

$$A p\, dv$$

sich als Summe der zwei vollständigen Differenziale

$$d(ST) + dU$$

darstellen läßt.

Es sei die Zustandsgleichung der Körper von der Form

$$\varphi(v, T, p, \alpha, \beta, \gamma \ldots) = 0, \tag{3}$$

wobei $v, T, p, \alpha \ldots$ die n-Parameter sind, die den Zustand des Körpers bestimmen. Wenn die Gleichung mehr als drei Parameter enthält, kann die oben erwähnte Forderung des zweiten Hauptsatzes nur von solchen Gleichungen erfüllt werden, die bei $T = \text{const}$ entweder zu dem Zusammenhang

$$p = f(T)$$

führen (in welchem Fall die Isotherme mit der Isobare zusammenfällt, Fig. 5), oder es muß bei $T = \text{const}$ die Beziehung

$$p = \psi(v)$$

auftreten, was überhaupt erfüllt ist, wenn die Gleichung nur drei Parameter enthält, d. h. die Form

$$\varphi(v, T, p) = 0 \tag{4}$$

hat.

Auf den ersten Blick könnte man schließen, daß somit die dreiparametrige Gleichung (4) an sich mit dem zweiten Hauptsatze überhaupt

1) Diese Betonung scheint uns notwendig, da seit J. Weyrauch (Grundriß der Wärmetheorie I, 119, 1905) bis in die letzte Zeit der Wirkungsgrad einiger Prozesse (z. B. des tierischen Organismus) als der der Kreisprozesse bestimmt ist. Von diesem Gesichtspunkte aus, da z. B. im menschlichen Organismus sogar mit Benutzung der Temperatur von Nasenspitze oder Ohrläppchen als unterer Temperaturgrenze (Weyrauch, a. a. O., S. 120) der höchstmögliche Wirkungsgrad doch viel zu klein ist, um die tatsächliche Arbeitsfähigkeit des Organismus zu erklären, kommt man zum Schluß, daß der zweite Hauptsatz nur eine Systemregel ist, die keine Allgemeingültigkeit besitzt. Es scheint, daß es zweckmäßiger wäre, den zweiten Hauptsatz als ein allgemeines physikalisches Prinzip, dagegen die oben erwähnten sonstigen Prozesse nicht als Kreisprozesse zu betrachten.

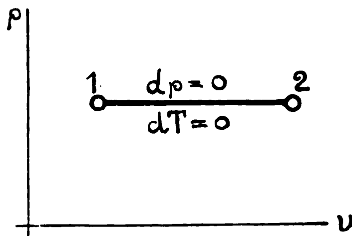


Fig. 5.

nicht im Widerspruch stehen könne[1]), d. h. man könnte eine beliebige Verbindung der drei Parameter als Zustandsgleichung der Körper betrachten.

Das ist aber nicht der Fall, was leicht erklärlich ist, wenn man die oben erwähnte Forderung des zweiten Hauptsatzes in endlicher Form benutzt.

Man erhält dann den bekannten Satz, der auch als Theorem von Moutier[2]) benannt ist, nämlich: Die äußere Arbeit des umkehrbaren isothermischen Kreisprozesses ist gleich Null.

Die Anwendung dieses Satzes in dem betrachteten Fall der drei Parameter führt mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, daß nur die Kurven ohne Schlingen, gemeinsame Asymptoten, asymptotischen Punkte usw., z. B. die hyperbolischen Zeunerschen Polytropen

$$p v^n = \text{const} \qquad (n > 0)$$

als Bild der Isotherme (bzw. Adiabate) im vp-Diagramm dienen können; dagegen widerspricht z. B. die Isotherme mit Schlinge (Fig. 6)

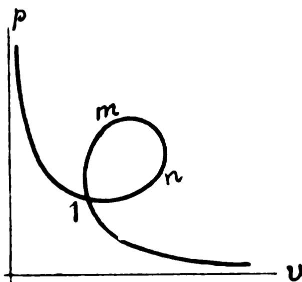


Fig. 6.

formal dem zweiten Hauptsatze, da in diesem Fall die Arbeit des Kreisprozesses $1 - m - n - 1$ von Null verschieden ist.

Also können gewisse dreiparametrige Gleichungen nicht als Zustandsgleichungen betrachtet werden und dies ist eine notwendige Folge nur der endlichen Form des zweiten Hauptsatzes.

Infolgedessen ist im Fall der drei Parameter die Forderung des zweiten Hauptsatzes, daß die elementare Arbeit

$$p\,dv$$

bei $T = \text{const}$ ein vollständiges Differenzial sein muß, keine für den zweiten Hauptsatz selbst charakteristische Forderung und als Formulierung des zweiten Hauptsatzes in diesem Fall keineswegs anwendbar.

Es ist interessant, daß diese Forderung sich in die des ersten Hauptsatzes allein verwandelt, was auch einen gewissen inneren Zusammenhang der beiden Hauptsätze bestätigt.

In der Tat ist für drei Parameter, bei gegebener Temperatur $T = T_1 = \text{const}$, der isothermische Prozeß physikalisch vollständig bestimmt. Also ist auch die Wärmemenge Q_T eine Zustandsfunktion und somit

$$\Delta Q = d Q_T$$

ein vollständiges Differenzial.

Hiermit ist auf Grund des ersten Hauptsatzes in der Form (1)

$$A p\,dv = d Q_T - dU$$

oder

$$A p\,dv = d\,(Q_T - U),$$

d. h. die elementare isothermische Arbeit ist ein vollständiges Differenzial nur als Folge des ersten Hauptsatzes allein. Da wir bei $T = \text{const}$ aus (4) im allgemeinen eine Beziehung

$$p = \psi\,(v)$$

zwischen den Parametern v und p erhalten, so erfüllt die dreiparametrige Form (4) der Zustandsgleichung die oben erwähnte Forderung immer von sich selbst. Man kann deshalb behaupten, daß diese Form der Zustandsgleichung a priori nur mit dem ersten Hauptsatze in der Form (1) immer verträglich ist.

Endlich kann man auch behaupten, daß die Konkavität der Isotherme im vp-Diagramm mit der allgemeinsten Form des ersten Hauptsatzes wenigstens in einigen Fällen formal nicht verträglich ist. In der Tat ist es eine notwendige Folge des ersten Hauptsatzes, als allgemeinen physikalischen Prinzips, daß die innere Energie U bei jeder Wahl der Parameter, falls sie nur als unabhängige betrachtet werden kann, eine eindeutige Zustandsfunktion sein muß. Nehmen wir nun die drei Punkte 1, 2, 3 auf dem konkaven Teil der van der Waalsschen Isotherme $a - b$ (Fig. 7). Für die betrachteten Systeme hat die innere Energie U die folgende Form

$$U = F\,(T) + \psi\,(v), \qquad (5)$$

wobei

$$\psi\,(v) = \text{const} - \frac{a}{v^3}$$

1) Vgl. N. I. Koltschin, Zeitschr. f. Phys. **31**, 454, 1925.

2) I. Moutier, La thermdyn. et ses principales applications, p. 345. Paris 1885.

eine monotone Funktion des Volumens v ist, die mit zunehmendem Volumen immer zunimmt.

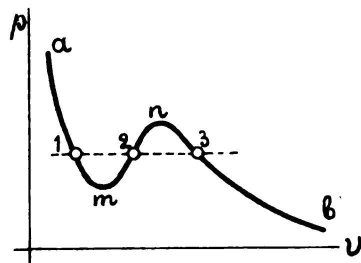


Fig. 7.

Da bei dem theoretischen (homogenen) Verhalten des Körpers, d. h. beim Verlauf des Prozesses nach Linie $1 - m - 2 - n - 3$ (Fig. 7) man die beliebigen nach Willkür gewählten Paare der Parameter, z. B. v, T oder p, T als unabhängige betrachten kann, und bei $T = \text{const}$ in der Gleichung (5) auch das erste Glied $F(T)$ const ist, so müssen die Punkte 1, 2 und 3 zusammenfallen, um der Eindeutigkeit der inneren Energie, als Funktion der Parameter p und T

$$U = F(p, T)$$

zu genügen. Dann verschwindet die Konkavität, und die Isotherme im vp-Diagramm ist durch eine Kurve, der ein eindeutiger Zusammenhang

$$v = f(p)$$

entspricht, darstellbar.

Oder man kann auch, von der Homogenität absehend, das wirkliche Verhalten des Körpers in Betracht ziehen. Dann muß man aber schließen, daß, damit der Körper in den Zuständen 1 und 2 (Fig. 8) die verschiedenen Werte der inneren Energie besitzen kann, die Parameter p und T nicht unabhängig voneinander sein dürfen, d. h. es muß der Zusammenhang

$$p = f(T)$$

bestehen, und somit muß der konkave Teil $1 - m - n - 2$ (Fig. 7) durch die wagrechte Gerade $1 - 2$ ersetzt werden. Schließlich ist in beiden Fällen die Konkavität mit der allgemeinsten Form des ersten Hauptsatzes unverträglich[1]).

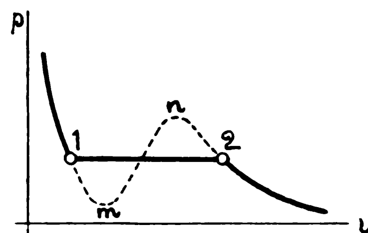


Fig. 8.

Diese elementaren Betrachtungen, die nur als die Stellung und nicht als eine erschöpfende Behandlung dieses wichtigen Problems mitgeteilt sind, lassen bereits erkennen, daß die Wahl der entsprechenden Form der thermodynamischen Hauptsätze eine äußerst wesentliche Rolle spielt und in manchen Fällen durch die latenten Bedingungen der Aufgabe eindeutig bestimmt werden kann.

1) Die Unverträglichkeit der Konkavität der Isotherme für existenzfähige Zustände des homogenen Körpers mit dem zweiten Hauptsatze kann man im allgemeinen nicht formal, sondern nur in Verbindung mit der physikalischen Realität, und zwar mit der sogenannten „Existenzbedingung"

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T < 0$$

erkennen (vgl. Zeitschr. f. Phys. **25**, 133; **27**, 254; **30**, 372 u. 376, 1924). Wir erhalten nämlich, daß für existenzfähige Zustände des homogenen Körpers notwendig

$$C_p - C_v \geq 0$$

sein muß (vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 134, 2. Aufl.), dagegen fordert die Konkavität

$$C_p - C_v < 0,$$

da auf dem konkaven Teil $m - n$ (Fig. 6)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T > 0,$$

d. h. die Existenzbedingung selbst nicht erfüllt ist. Diese Zustände als physikalische Zustände sind also unmöglich.

Petersburg (Leningrad), 8. Mai 1925.

(Eingegangen 4. Juni 1925.)

BESPRECHUNGEN.

K. E. Müller, Der Quecksilberdampfgleichrichter. Erster Band: Theoretische Grundlagen. gr. 8°. X u. 217 S. mit 49 Abbildungen. Berlin, Jul. Springer. 1925. Geb. M. 15.—.

Der vorliegende erste Band des zweibändig angelegten Werkes befaßt sich nach einer Einleitung über die Lichtbogenvorgänge mit elektrotechnischen Rechnungen über die Strom- und Spannungsverhältnisse. Ein zweiter, erst angekündigter Band soll die Konstruktion und den Betrieb zum Gegenstande haben.

Es ist stets ein gewagtes Unternehmen in einem noch ungeklärten Gebiete, das durch Untersuchungen verschiedener Industrien und Institute in rascher Entwicklung begriffen ist, einen zusammenfassenden Bericht herauszugeben, in welchem man sich als Verfasser ausschließlich auf die Arbeiten anderer stützen muß. Dieser Umstand wird der physikalischen Einleitung über die Lichtbogenvorgänge zum Verhängnis. Die Dar-

stellung, welche der Verfasser davon gibt, ist im wesentlichen ein Resumé einiger Arbeiten von Günther-Schulze, die ihr Autor inzwischen zum Teil selber revidiert hat[1]). Beispielsweise wird der Kathodenfall des Quecksilberlichtbogens nach Messungen von Stark zu etwa 5 Volt angenommen, während nach neueren Arbeiten von Langmuir[2]) als sicher angesehen werden muß, daß mit der üblichen Sondenmethode der Kathodenfall um einige Volt zu klein, der Anodenfall um einige Volt zu groß gemessen werden. Einer Energiebilanz der Vorgänge an der Kathode, welche diesen Tatsachen nicht Rechnung trägt, fehlt daher die experimentelle Grundlage. Aus demselben Sachverhalt erscheinen Schlüsse über das Verhältnis von Ionen- und Elektronenstrom an der Kathodenoberfläche als fragwürdig. Aus der Erwärmung der Wand soll die Temperatur des Quecksilberdampfes in der positiven Säule des Lichtbogens ermittelt werden und Günther-Schulze gelangt auf diesem Weg zu Gastemperaturen von 1000—10000°. Dabei bleibt aber unberücksichtigt, daß die an den Wandungen frei werdende Wärme sich auf die Rekombination positiver Ionen zurückführen läßt. Das Anodenlicht setzt mit Vorliebe an Hohlräumen der Elektrode an. Die von Günther-Schulze dafür gegebene Erklärung mit Hilfe der Resonanzstrahlung ist ebenfalls von Langmuir angefochten. Als einzige Ursache von Rückzündungen, den heute noch wichtigsten Störungen im Gleichrichterbetrieb, wird auf den Anoden kondensierendes Quecksilber in Betracht gezogen. Bedeutsamere Kausalreihen bleiben unerwähnt[3]). So sind der größere Teil der von Müller angenommenen physikalischen Tatsachen durch Untersuchungen der letzten Zeit bereits überholt oder in Frage gestellt.

Was die elektrotechnischen Rechnungen angeht, die den größten Raum des Buches einnehmen, so kennzeichnet der Verfasser selbst im Vorworte, welche Art der Darstellung er gewählt hat: „Die allgemeine Tendenz der Darstellung ist die, der analytischen Methode den Vorzug zu geben und geometrisch anschauliche Methoden grundsätzlich zu vermeiden," und weiter: „Der Grund dieser Tendenz liegt lediglich darin, daß die geometrischen Methoden, welche von der gewöhnlichen Theorie der Wechselströme herstammen, bei den quasi stationären Vorgängen im Gleichrichter nichts mehr zu suchen haben. Versuche, hier versöhnend zu wirken, haben zum Teil zu solchen Begriffsverwirrungen geführt, daß es höchste Zeit wird, hier ein Veto einzulegen."

Es spricht daraus die verdienstvolle Absicht, mit Vorstellungen aufräumen zu wollen, welche wohl mehrmals Entwicklungen gehemmt haben und die keinen Verlust bedeuten, wenn man sie auch endgültig aufgibt. Man kann z. B. heute noch der Ansicht begegnen, die einzelnen Harmonischen eines nach Fourier zerlegten periodischen Stromverlaufs zirkulierten als selbständige Teilströme im Leitersystem. Man sieht dabei in der harmonischen Analyse, welche die Grundlage für die Vektordiagramme der Wechselstromtechnik abgibt, mehr als eine bloß mathematische Zerlegung, die ihre Berechtigung einbüßt, sobald es sich um nicht stationäre Vorgänge handelt, wie beim Gleichrichter, oder sobald nicht lineare Gleichungen maßgebend werden, wie bei der Drosselspule mit Eisenkern.

1) Zeitschrift für Physik 31, 509, 1925.
2) Gen. Electr. Rev. 27, Hefte 7, 8, 9, 11, 12, 1924.
3) Dällenbach, Gerecke, Stoll, Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind. Phys. Zeitschr. 26, 10, 1925.

Insofern kann man den Einsprüchen von Müller nur beipflichten. Aber es mutet als zu weitgehend an, wenn für die Elektrotechnik Ursprung und Anwendung anschaulich geometrischer Methoden auf die gewöhnliche Wechselstromtechnik beschränkt werden sollen. Unter den verschiedenen Bestandstücken seines geistigen Rüstzeuges wird der Techniker auf anschauliche Überlegungsweisen und geometrische Methoden am allerwenigsten verzichten wollen. Sie entsprechen seinen stets an erster Stelle sich meldenden Interessen für das Qualitative einer Erscheinung, für die kausale Abhängigkeit oder funktionale Verknüpfung verschiedener Größen weit besser, als das abstrakt-logische Denken des reinen Mathematikers. Aber selbstverständlich ist, daß für jedes Problem die ihm angemessenen Mittel der Anschauung gesucht werden müssen und daß es nicht geht, zum Beispiel die Vektordarstellung von Wechselströmen in gedankenloser Weise auf die quasi stationären Vorgänge des Gleichrichterbetriebes übertragen zu wollen.

Die Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse einer Gleichrichteranlage reduziert sich auf das mathematische Problem der Lösung eines Systemes transzendenter Gleichungen. Eine Lösung in Form diskutierbarer, analytischer Ausdrücke ist bis jetzt nicht gelungen. Aber es sind zwei grundsätzlich verschiedene Wege vorgeschlagen worden, um trotz dieser Sachlage brauchbare Methoden der Vorausberechnung zu gewinnen. Der erste Weg begnügt sich mit der numerischen, aber beliebig genauen Berechnung des Einzelfalles einer Belastung durch Lösung des Systemes transzendenter Gleichungen, sei es mit Hilfe der Regula falsi[1]), sei es durch geeignete graphische Methoden. Aber das liefert nie, was der Ingenieur braucht: bequem diskutierbare, geschlossene Ausdrücke, welche mit genügender Annäherung die Abhängigkeit der Gleichspannung, der Ströme, der Transformatorscheinleistungen, des Leistungsfaktors im speisenden Netz und des Wirkungsgrades von der Belastung darstellen, und welche erlauben, die Vor- und Nachteile verschiedener Schaltungen und die Einflüsse von Reaktanzen und Ohmschen Widerständen in übersichtlicher Weise abzuwägen. Aussichtsreicher ist der zweite Weg: Einführen von Vernachlässigungen, die das Problem derart vereinfachen, daß seine analytische Lösung möglich wird. Aber da kommt nun alles darauf an, vereinfachende Annahmen zu treffen, die doch eine genügende Näherung an die praktischen Verhältnisse darstellen.

Der Verfasser rekapituliert fremde Arbeiten oder liefert eigene Rechnungen sowohl der ersten, wie der zweiten Art. Die wichtigste vereinfachende Annahme, die er bei allen Rechnungen trifft, welche zu diskutierbaren, analytischen Ausdrücken führen, ist die Vernachlässigung der Überlappungszeit aufeinanderfolgender Anodenströme. Damit entgehen ihm aber der Hauptanteil der mit der Belastung wachsenden Spannungsabfälle, also die Stromspannungscharakteristiken der Anlage. Ferner entgehen ihm die Einsicht in die Verhältnisse bei großen Belastungen bis in die Gegend des Kurzschlusses und endlich der für Gleichrichteranlagen gegenüber allen andern bisher vorkommenden Wechselstromverbrauchern durchaus abweichende und eigenartige Einfluß des speisenden Netzes auf die Strom- und Spannungsverhältnisse im Verbraucher. Für alle die an Zahl nicht geringen Fälle, wo mit genügender Genauigkeit die Welligkeit des Gleichstromes vernachlässigt werden darf, ist An-

1) Gottfried Keller, Untersuchungen an Quecksilberdampfgleichrichtern. Diss. Zürich 1918.

fangs dieses Jahres eine Abhandlung[1]) erschienen mit eingehender Würdigung speziell der drei hervorgehobenen, für Großgleichrichteranlagen praktisch wichtigen Punkte. Die Rechnungen sind dort bis zur direkten Anwendbarkeit durchgeführt und zum Teil durch Versuche belegt. Erreicht die Welligkeit beträchtliche Werte, wie zum Beispiel dann, wenn parallel zum Gleichrichter eine Akkumulatorenbatterie oder Gleichstrommaschine großer Leitung sich befinden, so müssen die Betrachtungen ergänzt und verschärft werden. Wertvolle Vorarbeit dafür ist bereits geleistet[2]).

Im Buche von Müller fehlen Beispiele und Messungen. Einige Fehler in Überlegungen und Rechnungen, auf die ich zum Teil durch andere[3]) aufmerksam geworden bin, hätten sich durch rechnerische oder experimentelle Kontrollen vermeiden lassen.

In Formel (133) kann das Argument $\xi+\varepsilon$ nicht zutreffen, denn die Winkelvariable ξ, im wesentlichen gleich $p\omega t$ ist bezogen auf das p-fache der Grundfrequenz ω, während der Phasenwinkel ε durch (129) $\operatorname{tg}\varepsilon=\frac{R}{\omega L}$, für die Grundfrequenz ω selber definiert ist. In der Tat steckt in der auf (133) folgenden Ableitung auf den Seiten 114 und 115 ein Rechenfehler. Denn bildet man nach den dort angegebenen Ausdrücken für b_1 und c_1 den Quotienten $\frac{c_1}{b_1}$, so folgt dafür $\frac{1}{p}\operatorname{tg}\varepsilon$ und nicht $\operatorname{tg}\varepsilon$, wie der Verfasser annimmt. Weitere auf (133) abstellende Entwicklungen bedürfen also der Korrektur.

Die praktische Bedeutung der Seite 91 skizzierten Schaltung ist nicht einzusehen: Drei unverkettete Einphasentransformatoren, beidseitig in Stern, primär ohne Nulleiter. Primärseitig ist also die Summe der Ströme Null, sekundär aber gleich dem Gleichstrome. Die Eisenkerne würden folglich durch Ströme derselben Größenordnung wie der Belastungsstrom magnetisiert. Da dürften sich wohl am ehesten eisenlose Transformatoren empfehlen. Ein Versuch könnte über die Spannungsfälle und Überlappungszeiten belehren, die bei solcher Schaltung auftreten müssen.

In Formel (136) und den davon abhängenden ist der Faktor $\sin\frac{\pi}{p}$ im Nenner zu streichen.

Der Faktor C_p für die primäre Scheinleistung bei Dreieckschaltung beträgt im Falle des Sechsphasengleichrichters nicht $\frac{\pi}{3}=1{,}05$, wie in Tabelle S. 205 angegeben, sondern $\frac{\pi}{\sqrt{6}}=1{,}28$. Dem Verfasser ist der im Dreieck zirkulierende und die Scheinleistung vergrößernde Ausgleichstrom entgangen. Für den Dreiphasengleichrichter, Tabelle Seite 204, wird dasselbe Versehen unterlaufen sein.

An verschiedenen Stellen stimmen Formelrückverweise nicht überein mit der fortlaufenden Numerierung.

Dem Buche ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigegeben. Die in der vorliegenden Besprechung zitierten Arbeiten fehlen darin, scheinen mir aber eine zur Beurteilung des Gegenstandes notwendige Ergänzung darzustellen. In der jetzigen Gestalt wird das Buch weder einer besseren theoretischen Durchdringung des neuen Gebietes, noch den einschlägigen Bedürfnissen der Praxis dienen können. Dällenbach, Zürich.

1) Dällenbach u. Gerecke, Die Strom- und Spannungsverhältnisse der Großgleichrichter. Arch. f. Elektrot. **14**, 171, 1924. Vgl. auch: Schenkel, Siemenszeitschrift 5, Hefte 1 u. 2, 1925.

2) Demontvignier, Revue Générale d'Electricité **15**, 403, 1924; **16**, 506, 1924.

3) Insbesondere durch Herrn Gerecke und brieflich durch Herrn Müller selbst.

G. Jacoby, Allgemeine Ontologie der Wirklichkeit. I. Band. Verlag M. Niemeyer, Halle. Brosch. M. 11.—, geb. M. 13.50.

Die Fachphilosophie ist seit etwa 30 Jahren, vornehmlich seit Meinongs und Husserls Arbeiten, mit der Aufgabe beschäftigt, einen grundlegenden Irrtum richtig zu stellen: das ist die vermeintliche Bindung der Erkenntnisgegenstände an den Vorgang des Erkennens. Diese Bindung beherrscht die gesamte sog. „erkenntnistheoretische" Diskussion seit der klassischen Epoche, vornehmlich seit Kant. Sie hat einerseits zur Auflösung alles Logischen in Psychologisches, andererseits zur radikalen Ablehnung aller realistischen Wirklichkeitsauffassung geführt. Der Verfasser des vorliegenden Werkes unternimmt es nun, auf breitester Basis eine „Ontologie" wieder in ihre Rechte einzusetzen. Er versteht darunter „die Untersuchung des Bedeutungsgehaltes des Begriffs Wirklichkeit" als solchen, unabhängig von dem Prozeß der Erkenntnis dieser Wirklichkeit und unabhängig auch von der Frage der näheren Beschaffenheit dieser Wirklichkeit. Hierdurch grenzt er seine Aufgabe einerseits gegen die Erkenntnistheorie, andererseits gegen die Metaphysik ab. Seinen Ausgangspunkt nimmt er von der von ihm sogenannten „immanenzontologischen Auffassung". Das ist im wesentlichen die allen Physikern wohlbekannte Lehre Machs: Das, was wir Ding nennen, sei im Grunde nur eine Summe von artverschiedenen immanenten Beständen (Empfindungen usw.), die in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis stehen, wobei freilich total unerklärt bleibt, woher dieses Abhängigkeitsverhältnis kommt (S. 95). Er unterscheidet ferner sorgfältig zwischen dem „deutungslos Gegebenen" der Empfindung und der „deutungserfüllten Wahrnehmung" und erörtert von hier aus zunächst ausführlich das Problem des Raumes (Sichtraum, Tastraum, dreidimensionaler Raum usw.). Ein wichtiges Ergebnis der genaueren Untersuchung der Struktur der immanenten Außenwirklichkeit ist dies, daß „die Ontologie der Sichtwirklichkeit im Grunde die Ontologie einer erschauten Wirklichkeit von Tastbeständen ist, das Auge tastet dem Tastsinn sozusagen voraus" (S. 137). Dies Ergebnis ist vom Standpunkte der Physik besonders bemerkenswert, weil es (S. 140) unsere Unfähigkeit erklärt, uns in der deutungserfüllten Sichtwelt die physikalische Natur des Lichtes, wie der elektromagnetischen Wellen überhaupt, anschaulich vorzustellen. Ähnliches findet der Verf. für die „Kräfte", die „potentielle Energie" u. a. Die immanenzontologische Auffassung zeigt weiter eine doppelte Art der Verknüpfung ihrer Teile. Als simultan aufgefaßte Bestände werden dieselben bloß einfach zusammenaddiert, als sukzessiv aufgefaßte dagegen im Kausalverhältnis gedacht. (Diese scharfe Gegensätzlichkeit erscheint dem Ref. anzweifelbar.) Im folgenden Abschnitt wendet sich der Verf. dann zur immanenzontologischen Untersuchung der Struktur des Bewußtseins. Hier wird für spätere Erörterungen besonders wichtig die Feststellung, daß dem Ichbegriff jene logische „Identität" zukomme, die auch dem Begriff einer historischen Persönlichkeit zukomme und die in gewissem Sinne verwandt ist mit der außerzeitlichen und außerräumlichen Identität einer rein logischen Wahrheit, wie z. B. eines Lehrsatzes mit sich selbst (S. 175).

Die weiteren Untersuchungen über die „Erlebniseinheit" des Bewußtseins, über seinen Simultan- und Sukzessivschnitt, über das Unbemerkte u. a. mögen hier übergangen werden. Das Gesamtergebnis ist, daß für die Ontologie des Bewußtseins drei verschiedene Systemcharaktere in Frage kommen: die Erlebniseinheit, die psychische Kausalität (gemeint sind z. B. die Assoziationsgesetze) und die Außenkausalität. Die bisherigen Versuche, diese Bewußtseinswirklichkeit und die Außenwirklichkeit einander anzugleichen, werden abgelehnt, weil sie den grundverschiedenen Systemcharakteren beider Arten von Wirklichkeit nicht gerecht werden (S. 240). Im dem nun folgenden Kapitel entwickelt der Verf. den Tatbestand der „Überschneidung" des Bewußtseins mit der „Außenwirklichkeit". Es zeigt sich, daß es einen gewissen Teil von Wirklichkeitsbeständen gibt, der beiden gemeinsam ist, daß es aber darüber hinaus „diesseits" auch rein Bewußtseinswirkliches und „jenseits" rein Außenwirkliches gibt. Dabei gilt jedoch, daß innerhalb des Überschneidungsgebietes die Systematik der Außenwirklichkeit dominiert. Die Eigenartigkeit der hier obwaltenden Verhältnisse erläutert der Verf. sehr geschickt durch die Fiktion, daß das Bewußtsein einmal nicht einerseits von sich selbst, andererseits von den ihm zugrunde liegenden Gehirnvorgängen spräche, sondern nur entweder von diesen letzteren oder nur von sich selber. In beiden Fällen käme dann die „Überschneidungsstruktur" in Fortfall (S. 303). Das wichtigste Kapitel ist das nächste, in welchem auf Grund einer Untersuchung des psychophysischen Problems gezeigt wird, daß dieses, mag man sich auf den Standpunkt des Parallelismus oder der Wechselwirkungslehre stellen, sich mit der vorher dargelegten Immanenzontologie keinesfalls verträgt, daß dagegen alle Widersprüche verschwinden, wenn man annimmt, daß die von uns wahrgenommenen Bestände nicht die außenwirklichen Bestände selber sind, sondern diese nur bedeuten. In diesem, aber auch nur in diesem Falle sind sowohl die formalen wie die materialen Voraussetzungen für das psychophysische Problem ontologisch gegeben (S. 389). Die Immanenzontologie, die für die Praxis brauchbar und auch nur für diese bestimmt ist, geht an dieser Schwierigkeit als Theorie unrettbar zugrunde. Im letzten Kapitel entwickelt dann der Verf. die „logischen Grundlagen der Transzendenzontologie" (in der üblichen Terminologie: einen kritischen Realismus), von denen für den Physiker besonders interessant die Abschnitte über die „Existentialurteile" und „Realurteile", über die „Zeitlosigkeit und Ewigkeit der Begriffe" und über das Verhältnis der Gegenstände zu ihren Begriffen sind. Das Ergebnis ist, in der Sprechweise der mittelalterlichen Philosophie ausgedrückt: Die Universalia sind logisch ante res, ontologisch in rebus und psychologisch post res (S. 525). Von prinzipieller Bedeutung ist weiter der Abschnitt über die „gnoseologische Relation", worunter der Verf. den Satz versteht, daß „alles, was es gibt, in unserer gnoseologischen Reichweite, d. i. im Gebietsumfang aller derjenigen Bestände liegt, die das Bewußtsein meinend erfaßt". Der sog. Satz des Bewußtseins (die dem erkenntnistheoretischen „Idealismus" zugrundeliegende Voraussetzung), wird hier als eine Verwechslung der gnoseologischen Reichweite mit dem ontologischen Bezirke des Bewußtseins erkannt (S. 530), aber auf der anderen Seite auch gezeigt, daß die Grenzen der ersteren (also des „Gemeinten") keineswegs mit den Grenzen des Erkennbaren zusammenfallen. Diese letzteren liegen vielmehr zwischen dem im ontologischen Sinne Bewußten und dem, was „gemeint" werden kann. Den Schluß bildet eine eingehende Untersuchung des Begriffs der Wahrheit.

Das Buch gehört zum schweren philosophischen Geschütz, und es wird vermutlich unter den Physikern nicht viele Leser finden, zumal es in seiner ganzen Anlage außerordentlich breit ist. Vieles hätte nach Ansicht des Ref. auch kürzer dargelegt werden können. Trotzdem möchte er behaupten, daß sich die Mühe, die das Durchstudieren kostet, für diejenigen lohnen wird, die tiefer in die philosophischen Probleme der Gegenwart eindringen wollen. Leider wird durch die ausgedehnte Einführung neuer Kunstausdrücke die Lektüre nicht gerade erleichtert. Aber vielleicht ist es unvermeidlich, daß ein neuer Zweig der Philosophie, als welcher die „Ontologie" doch auftritt, sich auch eine eigene Sprache erst schafft. Wörter wie „Elektrizitätswahrnehmungswirklichkeitsraum" u. dgl. sollten freilich m. E. auch dann vermeidbar sein.

Bavink-Bielefeld.

M. Robitzsch, Die Beobachtungsmethoden des modernen Meteorologen. 8⁰. 125 S. Mit 25 Abb. Berlin, Gebr. Bornträger. 1925. M. 6.75.

Keine Instrumentenbeschreibung oder Beobachtungsanweisung — dahingehende Vorkenntnisse werden vorausgesetzt —, sondern eine Wiedergabe von Erfahrungen und Überlegungen, die der Verfasser während seiner langen Tätigkeit im Fach gesammelt hat. Gewicht wird auf eine strengere physikalische Fassung der Fragen gelegt, es werden vor allem die Fehlerquellen besprochen und, was recht brauchbar und erwünscht ist, in ihrer Wirkung meist zahlenmäßig belegt. Der Kreis der „Beobachtungsmethoden" ist dabei ziemlich weit gezogen: dies zeigen z. B. die Bemerkungen über die synoptischen Karten des Luftdrucks oder der „potentiellen" Temperatur, oder die ebenfalls im 7. Kapitel enthaltenen über die Verwertbarkeit periodischer Erscheinungen zum Nachweis von Zusammenhängen, die Ausführungen über graphische Bearbeitung meteorologischer Fragen und Verwendung von Nomogrammen.

Die Haupteinteilung ist durch die verschiedenen meteorologischen Elemente gegeben: Kapitel 1 Luftdruck: sehr ausführlich die Korrekturen und Fehler von Quecksilber- und Aneroidbarometern — das von Bjerknes vorgeschlagene dem absoluten angepaßte Maßsystem hätte allerdings vielleicht breiter als in einer Fußnote bemerkt werden können; 2. Lufttemperatur: hier ist allerdings die Ableitung des günstigsten Dickenverhältnisses der Komponenten von Bimetallthermometern unbrauchbar, da der wichtigste Einfluß, der des Elastizitätskoeffizienten, gar nicht erwähnt ist; 3. Luftfeuchtigkeit, wobei insbesondere der Schwierigkeiten bei Temperaturen unter 0^0 gedacht ist; 4. Luftströmungen, neben Windmeßgeräten verschiedener Art vor allem die Methode der Anvisierung von „Pilotballonen"; 5. Bewölkung; Sonnenschein, Strahlung — vor allem die Schwierigkeit der Bewölkungsschätzung; 6. Niederschlag und Luftelektrizität — in diesem kurzen Abschnitt wird auf die gewaltige Erweiterung des Forschungsgebietes der Luftelektrizität durch die Entwicklung der drahtlosen Telegraphie hingewiesen.

Daß es manche Einzelheit gibt, mit der man sich nicht einverstanden erklären kann, hängt damit zusammen, daß der Inhalt des Buches nicht aus anderen zusammengetragen ist, sondern die Gedanken eines einzelnen Arbeiters darstellt; darin liegt aber gerade sein Wert, denn es überliefert manches, das sich wohl jeder mehr oder weniger selbst zurechtlegt, aber kaum anderen mitteilt. Es wird dem Meteorologen manche Anregung geben wie auch dem Fernerstehenden in

vielen Fällen nützlich sein: jenen weist es auf eine mehr physikalische Einstellung, auf vertieftes Studium der Einzelerscheinungen an Stelle rein schematischer Bearbeitung hin, diesem kann es nützliche Fingerzeige geben, wenn er irgendein meteorologisches Instrument gebrauchen will, insbesondere aber, wenn er zu Registrierungen greifen will, in denen gerade die Meteorologie über langjährige vielfache Erfahrungen verfügt.

Wilhelm Schmidt.

Kultur der Gegenwart. III. Abtlg., 1. Band: Physik. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage, unter Redaktion von E. Lecher. 849 S. mit 116 Abb. im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1925. Geh. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Soweit sich die schwierige Aufgabe einer leichtverständlichen und doch nicht oberflächlichen Darstellung des Gesamtgebietes der Physik überhaupt lösen läßt, ist die Lösung vor 11 Jahren Warburg und seinen Mitarbeitern so gut gelungen, daß es sich in der nun vorliegenden zweiten Auflage in der Hauptsache nur darum handeln konnte, die Vorzüge des damals geschaffenen Werkes zu erhalten und seinen Inhalt dem heutigen Stand der Forschung anzupassen, ohne den Umfang allzusehr anschwellen zu lassen. Zum größten Teil haben sich dieselben Mitarbeiter wiederum beteiligt, zum Teil sind in dankenswerter Weise geeignete Kräfte in die durch den Tod gerissenen Lücken getreten. So haben nun Hettner die Wärmestrahlung (Rubens), Przibram die experimentelle Atomistik (Dorn), St. Meyer u Schweidler die Radioaktivität (Elster u. Geitel), Mache die Erhaltung der Energie und Vermehrung der Entropie (Hasenöhrl) und Dieckmann die drahtlose Telegraphie (Braun) bearbeitet. Neu hinzugekommen ist ein Abschnitt von Kramers über die Quantentheorie des Atoms; an dem Abschnitt über geometrische Optik (Lummer) hat sich v. Rohr beteiligt. Eine gewisse Heterogenität des Inhalts ist bei Beteiligung Vieler natürlich nicht zu vermeiden und bringt sogar mit den verschiedenen Standpunkten der Betrachtungsweise manche Vorteile gerade hier, wo die Physik als ein Glied der wissenschaftlichen Kultur unserer Zeit geschildert werden soll. Als Musterbeispiel einer zweckentsprechenden Darstellung könnte man etwa den Beitrag von Wiener über die Entwicklung der Wellenlehre des Lichtes nennen, etwas zu schwierig und speziell für den hier in Betracht kommenden Leserkreis ist vielleicht die Mechanik von Wiechert. Fast überall ist der Inhalt den heutigen Kenntnissen ohne eine Überlastung mit Einzelheiten angepaßt. Fast überall; denn z. B. das Kapitel über das elektrische Leitungsvermögen (Starke) ist zum großen Teil recht dürftig ausgefallen und könnte abzüglich einiger kurzer Einschaltungen vor etwa 15 Jahren ebensogut geschrieben sein wie heute. Vermissen werden viele Leser eine Darstellung der neuesten so schönen und aktuellen Fortschritte auf hydrodynamischem und aerodynamischem Gebiet, das vor allem zur Aufnahme in die nächste Auflage empfohlen sei. Die äußere Ausstattung des Werkes ist mustergültig und wird überall unserem Buchgewerbe zur Ehre gereichen.

R. Seeliger.

Berichtigung.

In dem Bericht von L. Schiller „Das Turbulenzproblem und verwandte Fragen" in Nr. 16 dieses Jahrganges setze auf S. 570, 2. Spalte, statt der Tabelle und des ihr folgenden Absatzes:

Tabelle I.

	Max	Min
Rohr I.		
$a = 0{,}1408$ cm	1380	1733
	1340	1613
	1300	1597
	1253	1865
	1224	
	1192	
Rohr II.		
$a = 0{,}2024$ cm	1203	1445
	1184	1455
	1138	1395
	1124	1386
	1115	1465
	1101	
	1279	
Rohr III.		
$a = 0{,}2979$ cm		1397
	1162	1361
	1008	1386
	1108	1444
	1033	
	$R_{max} = 1185$	$R_{min} = 1503$

$R_{max,\,min} = 1344$

Diese aus den Hagenschen Messungen abgeleiteten Werte für die kritische Zahl stehen bereits recht gut im Einklang mit den neueren, weiter unten wiedergegebenen Messungen, die als untere Grenze (für stärkste Anfangsstörungen) $R_k = 1160$ ergeben haben und für ähnliche Versuchsbedingungen, wie bei Hagen, Werte von etwa 1400 bis 1800 lieferten. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß Hagen bei Aufstellung seiner Kurven mehr oder weniger interpolieren mußte.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Für Chemie an der Universität Berlin Dr. Dr.-Ing. Ludwig Wolf und Dr. Arthur Schleede.

Ernannt: Der Privatdozent für Meteorologie an der Universität Gießen Dr. Wilhelm Peppler zum Leiter der Luftwarte Friedrichshafen.

Berufen: Professor Dr. G. v. Hevesy in Kopenhagen zum ord. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. B.

Auszeichnung: Professor Werner Kolhörster, Berlin, erhielt von der Preußischen Akademie der Wissenschaften in der diesjährigen Leibnizsitzung für seine Arbeiten über durchdringende Strahlung die silberne Leibnizmedaille.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Aberdeen Fras. Rob. Japp, der frühere ord. Professor der Physik an der Ecole Polytechnique in Paris Dr. Antoine Henri Becquerel.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 18. 15. September 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 20 am 5. Oktober 1925.

INHALT:

Karl Schering.

Am 21. April ist im fast vollendeten 71. Lebensjahr Karl Schering gestorben. Am 1. Juni 1854 in Scharnebeck bei Lüneburg geboren, besuchte er die Gymnasien zu Hannover, Lüneburg und Göttingen und bezog dann die Universität Göttingen. Im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Ausbildung stand zunächst die reine Mathematik. Sie gab das Thema zu einer ersten, im Journal für die reine und angewandte Mathematik veröffentlichten Arbeit: „Zur Theorie des Borchardtschen arithmetisch-geometrischen Mittels aus vier Elementen“, mit welcher er 1878 promovierte. Daneben ging das Studium der Physik. Noch im Erscheinungsjahr der Dissertation wurde eine Abhandlung „Über die Reibungsströme“ in Wiedemanns Annalen veröffentlicht, deren Gegenstand eine im Göttinger Institut bearbeitete Experimentaluntersuchung ist.



Allein seine Neigung gehörte der mathematischen Physik. Ihr wandte er sich vornehmlich zu und habilitierte sich schon im folgenden Jahre 1879 mit einer Abhandlung über die „allgemeine Theorie der Dämpfung, welche ein Multiplikator auf einen Magnet ausübt“, für das Fach der mathematischen Physik. Dem ferneren Wirken in Wissenschaft und Lehre war rascher Erfolg beschieden: Das Jahr 1883 gibt ihm ein Extraordinariat für Mathematik in Straßburg, 1889 das Ordinariat für

Physik an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Diese Stellung, verbunden mit der Leitung des Institutes, hat er bis zu seinem Übergang in den Ruhestand Oktober 1922 innegehabt.

So einfach die Linien, welche sein Lebensbild zeichnen, so schlicht, so tief innerlich bescheiden war der Charakter des Mannes. Die Einflußmöglichkeiten seiner Stellung bedeuteten ihm keine Rechte, eigenes Wollen gegenüber äußeren Hemmungen durchzusetzen. Sein Amt war ihm nur eine Pflicht. Hinter dem Pflichtgefühl tritt alles andere zurück. Er kennt nur Unterordnung unter das Ganze, bescheidenes Zurückhalten und Zurücktreten gegenüber dem Nächsten. Mit fremden Bestrebungen die eigenen zu messen, erscheint fast als Unrecht, als Verletzung des Anderen. Beinahe zu weich ist seine Natur da, wo seine Stellung etwas mehr Härte erforderte. Solche Eigenschaften ersieht dieser oder jener zu eigenem Vorteil und findet ihn auch dort, wo der Gedanke an eigenen Nutzen nie Boden gewann. Fälle dieser Art haben ihn öfter geschmerzt. Er ist ihrer Herr geworden, aber nie durch energisches Eingreifen, das andere hätte verletzen können, sondern dadurch, daß er der fremden Tendenz gegenüber einfach der blieb, der er war. Die vollkommene Güte und Lauterkeit gewann schließlich die Achtung aller. Vornehmheit des Wesens und der Gesinnung, der Hauptzug in seinem Charakter, war zugleich die Kraft, mit der er auf Menschen wirkte.

Die wissenschaftliche Arbeit Scherings leitet ein Ideal, ein oberstes, vielleicht auch einziges; Anderes verblaßt daneben. Es ist Karl Friedrich Gauß und sein Werk. Abgesehen von seiner Doktorarbeit widmet ihm Schering sein ganzes Lebenswerk. Er widmet es dem Klassizismus in der deutschen Physik und Mathematik. Schon zur Zeit seiner Habilitation beginnen die Arbeiten gemeinsam mit seinem Bruder Ernst Schering, dem Direktor des von Gauß gegründeten erdmagnetischen Observatoriums in Göttingen und Ordinarius an der Universität. Die Eindrücke, welche er hier empfängt, bestimmen sein ganzes Schaffen in der Zukunft. Von 1880—1887 erscheinen fast alljährlich Abhandlungen in den Göttinger Nachrichten, zum Teil auch in Wiedemanns Annalen, welche erdmagnetische Messungen und Beobachtungen, sowie die Konstruktion neuer erdmagnetischer Instrumente zum Gegenstand haben. Sie tragen alle das Merkmal peinlichster und gewissenhaftester Genauigkeit. Die Bestimmung der Einzelgröße in größter Exaktheit durchzuführen, ist die gestellte Aufgabe. Die Theorie dient demselben Ziel und hat rein phänomenologischen Charakter. Schönheit und Vollendung in der Form, das Kennzeichen des Klassizismus, ist oberstes Gebot. Mit Übernahme des Darmstädter Lehrstuhls und der mit ihm verbundenen Verwaltung des Instituts werden die Abhandlungen seltener. Sie endigen um 1894 und werden durch eine spätere große Arbeit ergänzt, die erdmagnetische Vermessung Hessens in den Jahren 1908—1912, welche die für Hessen noch fehlende Ergänzung des Kurvenverlaufs der charakteristischen erdmagnetischen Größen in Deutschland brachte und 1923 veröffentlicht wurde. Die Pläne und Vorbereitungen zu dieser Arbeit reichen bis in das Jahr 1891 zurück und hatten ihren Anfang in einer unveröffentlicht gebliebenen erdmagnetischen Vermessung des an der Bergstraße gelegenen Odenwald-Störungsgebietes des Frankensteins.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der erdmagnetischen Forschung werden daneben aufmerksam verfolgt. Im „Geographischen Jahrbuch" erscheinen von 1889—1913 im ganzen sieben Berichte, welche die Entwicklung der Kenntnisse vom Erdmagnetismus seit Gauß zum Gegenstand haben. Sehr viel Mühe und Sorgfalt widmet er der in Gemeinschaft mit Robert Haußner durchgeführten Herausgabe der mathematischen

und erdmagnetischen Werke seines Bruders Ernst Schering. Sie erscheinen als gesammelte mathematische Werke, 1902 im ersten, 1909 im zweiten Bande.

Es war zu verstehen, daß dem klassisch denkenden und fühlenden Geiste die neuen Wege nicht sehr gefielen, welche die Physik gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts einschlug. Thermodynamik und Elektrodynamik boten noch die Möglichkeit, weitere Gebiete durch Eleganz der Form zu beherrschen. Sie pflegte Schering in theoretischen Vorlesungen, und trug sie aus innerem Bedürfnis heraus gern und wiederholt vor. Als aber die Phänomenologie in der Physik immer mehr dem Drängen nach vorstellungsmäßigem Denken wich und die Herrschaft der rein funktionalen Abbildung in der Statistik und Quantentheorie ihre Gegner fand, erschien ihm das Neue keineswegs als das Bessere. Das Unfertige mißfiel ihm. Die Notwendigkeit, Lücken durch Postulate und Hilfshypothesen zu schließen, ließ jene klassische Formvollendung nicht aufkommen, die er liebte und von der Wissenschaft forderte. Die Elektronentheorie, die Radiologie, die Atomphysik stürmten zu rasch und mit zu fremdartigen Vorstellungsgebilden auf den ein, der gewohnt war, abstrakt, funktional zu denken. Das Bedürfnis der Teilnahme ließ nach, während die Entwicklung gerade diese Gebiete in zunehmendem Maße betonte. So ist auch diesem sonst so sonnigen, schönen Leben eine gewisse Tragik nicht erspart geblieben: die Vereinsamung. Die Jüngeren haben ihn kaum noch gekannt.

Eine Entschädigung fand er dagegen im Beruf als Lehrer und Institutsleiter, dem er sich mit voller Liebe und der ihm eigenen Gewissenhaftigkeit hingab. Exaktheit in der Beobachtung und Ausführung der Aufgaben war auch hier der Gesichtspunkt, nach dem der Unterricht geleitet wurde und wie wichtig die Lehre und Förderung des physikalischen Studiums ihm war, geht schon daraus hervor, daß die Einrichtung des Darmstädter Instituts sich fast einzig und allein nach den Erfordernissen des Unterrichts in Hörsaal und Praktikum richtete. Als Schering den Darmstädter Lehrstuhl übernahm, beschränkte sich das physikalische Institut auf wenige Räume in der ehemaligen Gewerbeschule. Unter ihm wurde im Jahre 1895 beim Neubau der Hochschule auch das physikalische Institut als selbständiger Flügel im Komplex der Laboratoriengebäude nach dem Muster Göttingens ausgebaut und 1907 erweitert. So hat er die Freude gehabt, den Erfolg seiner Mühen im Wachstum und in der Entfaltung des von ihm geleiteten Instituts belohnt zu finden.

Ein Leben, das durch die Lauterkeit der Persönlichkeit, die innere, von frommer Demut getragene Geschlossenheit des Charakters ein Beispiel war, ist zum Abschluß gekommen und aufgegangen in der Fortentwicklung dessen, dem er diente. Er ruht aus, die Grabstätte vom nahen Walde, den er liebte, umrauscht. H. Baerwald.

(Eingegangen 21. August 1925.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Elektrolyte in Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante.

Von Philipp Groß und Otto Halpern.

Die folgende Untersuchung stellt einen Beitrag dar zum Verständnis für das Verhalten von Elektrolyten in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante. Da die theoretisch interessanten Lösungsmittel vorwiegend organische Substanzen sind, sprechen wir kurz von organischen Lösungsmitteln. Das experimentelle Material, von P. Walden größtenteils geliefert und durchwegs zusammengestellt[1]), bezieht sich im wesentlichen nur auf binäre Elektrolyte, auf die wir uns im Folgenden beschränken wollen.

Nach dem Verhalten der Elektrolyte, die in ihnen aufgelöst werden, und nach ihrer Dielektrizitätskonstante können wir die Lösungsmittel in drei Hauptgruppen einteilen: Die erste umfaßt Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstante zwischen der des Wassers und etwa 20 liegt. Das Verhalten der Elektrolyte in diesen ist nicht wesentlich verschieden von dem in den wässerigen Lösungen. Die aus den verschiedenen Methoden nach der klassischen Theorie der verdünnten Lösungen berechneten Dissoziationsgrade stimmen qualitativ untereinander überein. Quantitative Übereinstimmung wurde unter Zugrundelegung der bekannten Bjerrumschen[2]) Annahmen durch die Debyesche[3]) Theorie der starken Elektrolyte erbracht. Die zweite Gruppe, Dielektrizitätskonstante zwischen 20 und 8, stellt einen Mischtypus dar zwischen dieser ersten und der sogleich näher zu besprechenden dritten Gruppe. Zu dieser dritten Gruppe gehören die Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstante etwa kleiner als 8 ist. Die osmotischen Messungen liefern, berechnet nach der klassischen Theorie, Ergebnisse, die auf keine Dissoziation in Ionen, sondern auf Vergrößerung der gelösten Moleküle[4]) hindeuten. Dagegen zeigen typische binäre Elektrolyte ein erhebliches elektrisches Leitvermögen. Die Äquivalentleitfähigkeits-Konzentrations-Kurven folgen nicht annähernd dem vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz geforderten monotonen Verlauf, sondern weisen Maxima und Minima auf[1]). Die klassisch berechneten Molekulargewichtsbestimmungen in den Lösungsmitteln der zweiten Gruppe zeigen bei größeren Konzentrationen Assoziation, bei kleineren Dissoziation. Die Leitfähigkeit in verdünnter Lösung hat zwar keine Maxima und Minima, folgt aber dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz auch größenordnungsmäßig nicht[2]).

Zur Erklärung dieses Verhaltens dienen eine Reihe untereinander nicht zusammenhängender Annahmen, die wir im wesentlichen in zwei Klassen einteilen können: Annahmen, die über die klassische Theorie der verdünnten Lösungen hinausgehen[3]) und solche, die mit der klassischen Theorie in Einklang stehen. Zu der ersten Klasse gehört vor allem die Eulersche[4]) Annahme über die Erhöhung der Dissoziationskonstante, die durch das Wachsen der Dielektrizitätskonstante infolge Salzauflösung bewirkt wird (Nernst-Thomson-Walden-Regel). Diese Annahme soll vor allem zur Deutung der Leitfähigkeitserscheinungen dienen, wurde übrigens auch zur Deutung des Verhaltens starker Elektrolyte in Wasser herangezogen. Eine zweite Erklärung, die wir noch in diese Gruppe einreihen wollen, nimmt an, daß durch Solvatation[2]), d. h. durch Verbindung des Gelösten mit dem Lösungsmittel[5]), die wahre Salzkonzentration so erhöht wird, daß die Gesetze der verdünnten Lösungen nicht mehr anwendbar sind[3]).

Die Erklärungen dieser Type also überschreiten den Rahmen der klassischen Theorie der verdünnten Lösungen. Zur zweiten Gruppe gehören alle jene Annahmen, die chemische Reaktionen des Gelösten unter sich behaupten. Die wichtigsten sind: Entstehung von Verbindungen höheren Molekulargewichts durch eigentliche Assoziation, d. h. Verbindung der neutralen Salzmolekel miteinander, und Komplexsalzbildung[6]), d. h. Verbindung der Ionen mit den neutralen Salzmolekeln. Zum besseren Verständnis des Folgenden sei daran erinnert, daß

1) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten. Dresden und Leipzig 1923; Elektrochemie nicht wässeriger Lösungen. Leipzig 1924; Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321, 1918; Proc. Internat. Congr. Appl. Chem. Sect. X, London 1909.

3) P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923; **24**, 305, 1923.

4) Z. B. W. E. S. Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 891, 1911; Turner u. Cauwood, Chem. News **112**, 152, 1915; P. Walden, Bull. Acad. St. Petersburg 1913, 1914, 1915.

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 512, 1922; vgl. weiter: P. Walden, Bull. Acad. St. Petersburg 1913, 994; A. Sachanow, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 327, 1914; ebenda Diskussion mit Ch. A. Kraus.

2) P. Walden u. M. Centnerszwer, Bull. Acad. St. Petersburg 1901, **17**.

3) Wir sehen von den Erweiterungen, die den linearen Ansatz auch bei höheren Konzentrationen beibehalten, ab (F. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727, 1908).

4) H. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 619, 1899.

5) Vgl. auch die Auffassung: Steel, Mc. Intosh u. Archibald, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 179, 1906.

6) A. Sachanow, l. c.

auch diese Annahme zur Erklärung des Verhaltens starker Elektrolyte in wässeriger Lösung herangezogen worden ist[1]. Obwohl sich nicht leugnen läßt, daß diese Erklärungen in Einzelfällen, auf deren Diskussion wir hier nicht näher eingehen, zutreffen werden, so stellen sie doch, da voneinander ganz unabhängig, Erklärungsversuche dar, die jeder für sich gemacht wurden, um das Verhalten, in einem bestimmten Konzentrationsbereich und nach einer bestimmten Methode untersucht, wiedergeben zu können. Man wird alle diese Erklärungen allgemein fallen lassen müssen, wenn man einen Grund findet, um das anomale Verhalten in allen Fällen wiederzugeben.

Wir haben mit Absicht darauf hingewiesen, daß die Erklärungsversuche für die Anomalien in organischen Lösungsmitteln vielfach auch zur Deutung des Verhaltens starker Elektrolyte in wässeriger Lösung verwendet werden, das sich mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz quantitativ nicht in Einklang bringen läßt. Auf diesem Gebiet allerdings scheint der Sachverhalt nicht mehr zweifelhaft. Die Bjerrumsche Theorie der vollständigen Dissoziation unter Berücksichtigung der interionischen Kräfte hat in der von Debye und Hückel[2]) gegebenen Form durchwegs quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung geliefert. Der Einfluß dieser elektrischen Kräfte muß bei abnehmender Dielektrizitätskonstante auch bei unvollständiger Dissoziation immer mehr hervortreten. Wir wollen im Folgenden darlegen, daß das geschilderte anomale Verhalten in organischen Lösungsmitteln zu erwarten war und sich unter diesen Annahmen durchwegs qualitativ wiedergeben läßt. Auf eine quantitative Wiedergabe müssen wir vorläufig verzichten, da die Debye-Hückelsche Theorie auch in ihrer Erweiterung bei Berücksichtigung der Änderung der Dielektrizitätskonstante[3]) durch den Salzzusatz hier nicht mehr ohne weiteres anwendbar ist. Dies aus folgenden Gründen: Erstens darf die Reihenentwicklung in der grundlegenden Differentialgleichung

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon}{D}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\varepsilon\psi}{\varkappa T}$$

(Bezeichnungsweise s. Debye u. Hückel) nicht mehr beim ersten Glied abgebrochen werden[4]). Zweitens ist der Einfluß, den das Salz auf die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausübt, sehr erheblich und die Änderung der Dielektrizitätskonstante nicht mehr proportional der Salzkonzentration[1]).

Die Debye-Hückelsche Theorie soll lediglich zur Veranschaulichung herangezogen werden, um zu zeigen, daß die Wirkung der elektrischen Kräfte Effekte analog den beobachteten hervorrufen muß. So lautet der osmotische Koeffizient, d. h. jene Zahl, mit der die Konzentration der Ionen zu multiplizieren ist, um die von ihnen gelieferte Dampfdruckerniedrigung usw. zu berechnen:

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT}\,\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i}$$

(Bezeichnungsweise s. Debye u. Hückel).

Man sieht daraus, daß die Dampfdruckerniedrigung usw. sehr klein werden kann, ja daß der Effekt, der von den Ionen herrührt, unter Umständen negativ wird. Und zwar treten diese Fälle bei kleiner Dielektrizitätskonstante und tiefer Temperatur ein. Analoges gilt für den Aktivitätskoeffizienten.

Wir besitzen jedoch, abgesehen von statistischen und empirischen Aussagen über osmotische und Aktivitäts-Koeffizienten noch einige allgemeine Relationen der Thermodynamik, welche über die Differentialquotienten dieser Größen Aussagen machen. Wir legen eine Lösung zugrunde, bestehend aus zwei unabhängigen Bestandteilen, bezeichnet bezüglich mit den Indizes 1 und 2. Das thermodynamische Potential der ganzen Lösung lautet:

$$\left.\begin{aligned} Z = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_1(\mu_1^0 + RT\log f_1 c_1) + \\ + n_2(\mu_2^0 + RT\log f_2 c_2),\ [\mu^0 = \mu^0(p, T)] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

(die Bezeichnungsweise ist die übliche, die Koeffizienten $f_1(c, p, T)$ und $f_2(c, p, T)$ sind durch

1) C. Drucker u. G. Riethof, Zeitschr. f. phys. Chem. 111, 1, 1924.

2) l. c.

3) E. Hückel, Physik. Zeitschr. 26, 93, 1925.

4) Auf diesen Punkt hat zuerst Hückel (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, S. 214, Berlin 1924) hingewiesen. Wir haben die Integration durch sukzessive Approximation weitergeführt und dabei allerdings recht komplizierte Ausdrücke gefunden; ihre praktische Auswertung wird jedoch durch die in Punkt 2 geschilderten Bedenken vorläufig unmöglich gemacht.

1) Zur Darstellung der Beobachtungen stünden zwei Konstanten (Ionenradius und Dissoziationskonstante) und eine unbekannte Funktion, nämlich die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Salzkonzentration zur Verfügung. Berücksichtigt man weiter, daß für jedes Salz nur wenige Messungen ohne Präzisionscharakter zur Verfügung stehen, so muß man wohl zum Schlusse kommen, daß der Versuch einer quantitativen Auswertung weitere Messungen zur Voraussetzung hat. Diese müßten zunächst die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Salzkonzentration festlegen, wie dies für einige Fälle in den groß angelegten Untersuchungen der Herren P. Walden, H. Ulich und O. Werner (Zeitschr. f. phys. Chem. 115, 177 u. 116, 261, 1925) geschehen ist, eine weitere Voraussetzung bilden osmotische und Aktivitäts-Messungen zahlreicherer benachbarter Punkte an ein und demselben Salz in einem Lösungsmittel. Bei dem heutigen Stande wäre quantitative Übereinstimmung durch geschicktes Rechnen jederzeit zu erzielen, aber unserer Meinung nach ohne physikalischen Wert.

obige Gleichung definiert[1]), über die Größe der Konzentrationen sind vorläufig keine Voraussetzungen gemacht).

Dann gelten folgende Relationen[2]):

$$(1 - c_2)\frac{\partial \log f_1}{\partial c_2} + c_2 \frac{\partial \log f_2}{\partial c_2} = 0, \qquad (2)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0, \; c_1 + c_2 = 1 \left| \begin{array}{ll} (1 - c_2)\dfrac{\partial \log f_1}{\partial c_2} < 1, & (3) \\ c_2 \dfrac{\partial \log f_2}{\partial c_2} > -1, & (4) \end{array} \right.$$

(Stabilitätsbedingungen).

Was diese Gleichungen anlangt, so hat (2) eine bedeutende Rolle in der Theorie der starken Elektrolyte gespielt (Bjerrumsche Differentialgleichung). Für unsere Betrachtungen spielen die Ungleichungen eine größere Rolle wegen der qualitativen Natur der Überlegungen, bei denen es uns vorwiegend auf Deutung der Extrema ankommt. Nach bekannten Methoden liefert (3):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T < 0. \qquad (5)$$

Wir spezialisieren nun für so kleine Konzentrationen, daß die Molenbrüche durch Volumkonzentrationen ersetzt werden können, behalten aber die gleiche Bezeichnungsweise bei. Verstehen wir dann unter dem gelösten Bestandteil einen partiell dissoziierten binären Elektrolyten, so lautet das thermodynamische Potential der Lösung unter Einführung des Lewisschen Aktivitätskoeffizienten f[3]) (c_{Ionen}) (für beide Ionen gleich angenommen):

$$Z = n_1(\mu_1^0 + RTlc_1 f_1) + n_2'(\mu_2^{0'} + RT\log c_2') + $$
$$+ n_3'(\mu_3^{0'} + RT\log f c_3') + n_4'(\mu_4^{0'} + RT\log f_4').$$

Wegen $n_3 = n_4$, $c_3 = c_4$ (Elektroneutralität), der stöchiometrischen Bedingung:

$$n_2' + n_3' = n_2$$

und der Dissoziationsgleichung:

$$\mu_2^{0'} + RT\log c_2' = \mu_3^{0'} + \mu_4^{0'} + 2RT\log f c_3'$$

gilt:

$$\log c_2 f_2 = 2\log c_3' f + F(p, T). \qquad (6)$$

Die für das Folgende wichtige Stabilitätsbedingung lautet jetzt:

$$\left(\frac{\partial c_3' f}{\partial a}\right)_{p,T} > 0 \qquad (7)$$

(a = analytische Konzentration), d. h. die Aktivität kann mit zunehmender Salzkonzentration nur wachsen.

Wir wollen nun die Tragweite dieser allgemeinen thermodynamischen Bedingungen an einigen Beispielen veranschaulichen und spezialisieren auf den Fall, daß die Koeffizienten bei gegebener Dielektrizitätskonstante und Temperatur nur Funktionen der Ionenkonzentrationen[1]) sind (d. h. Bjerrumsche Theorie der interionischen elektrischen Kräfte). Wir haben früher darauf hingewiesen, daß der osmotische Koeffizient bei kleiner Dielektrizitätskonstante negativ werden kann, was bei vollständiger Dissoziation eine Siedepunktserniedrigung statt -erhöhung zur Folge hätte; wegen (5) muß also bei kleiner Dielektrizitätskonstante entweder ein den elektrischen Kräften entgegenwirkender Einfluß auftreten (z. B. Hückel-Korrektur) oder die Dissoziation unvollständig sein. Die von den undissoziierten Molekeln hervorgerufene Siedepunktserhöhung muß den inversen Effekt der Ionen mindestens kompensieren.

Als zweites Beispiel diskutieren wir das Verdünnungsgesetz eines binären Elektrolyten unter Mitwirkung elektrischer Kräfte; dieses lautet:

$$\alpha^2 a^2 f^2(\alpha a) = Ka(1 - \alpha) \qquad (8)$$

(K = Dissoziationskonstante, α = Dissoziationsgrad).

Die linke Seite stellt das Produkt der Ionenaktivitäten, die rechte, die mit der wahren Dissoziationskonstante multiplizierte Aktivität des undissoziierten Bestandteiles dar. Die Ausdrücke auf beiden Seiten müssen nach dem oben Gesagten (7) mit der Salzkonzentration zunehmen. Dies liefert die beiden folgenden Ungleichungen:

$$(1 - \alpha) > a\alpha'\left(\alpha' = \frac{d\alpha}{da}\right), \qquad (9)$$

$$(\alpha + a\alpha')\left(1 + a\alpha\frac{d\log f(a\alpha)}{d(a\alpha)}\right) > 0. \qquad (10)$$

Gleichung (9) ist in der klassischen Theorie eine Trivialität, da α mit zunehmendem a immer abnimmt. Bei Wirkung der elektrischen Kräfte kann der Dissoziationsgrad mit der analytischen Konzentration auch zunehmen. Wir erhalten nämlich durch Differentiation der Gleichgewichtsbedingung (8):

$$\alpha' = \frac{\alpha^2 f^2 + 2\alpha^3 a f^2 \dfrac{d\log f}{d(\alpha a)}}{2\alpha^2 a f^2 + 2\alpha^2 a^2 f^2 \dfrac{d\log f}{d(\alpha a)} + K}. \qquad (11)$$

1) Bei diesem Ansatz erhält man auch ohne Einführung „elektrischer Glieder" beispielsweise einen osmotischen Koeffizienten, der mit dem Dissoziationsgrad in engem Zusammenhang steht.

2) Vgl. z. B. K. F. Herzfeld, Enzykl. d. math. Wissensch. V, 11, Gleichung (10) und S. 960.

3) N. G. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 205, 1901; **61**, 129, 1908; J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761, 1920; **44**, 938, 1922.

1) Lewis u. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.

Durch nähere Diskussion dieses Ausdrucks (11) ergibt sich als notwendige und hinreichende Bedingung für Anwachsen des Dissoziationsgrades mit der analytischen Konzentration, also $\alpha' > 0$:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2\alpha a} < -\frac{d\log f}{d(\alpha a)} < \frac{K + 2\alpha a f^2}{2\alpha^2 a^2 f^2} = \\ = \frac{1}{\alpha a}\left(1 + \frac{K}{2\alpha a f^2}\right).\end{aligned}\right| \quad (12)$$

Die zweite Ungleichung (10) liefert, so lange $\alpha' > 0$:

$$\frac{1}{\alpha a} > -\frac{d\log f}{d(\alpha a)},$$

also:

$$\frac{1}{\alpha a} > -\frac{d\log f}{d(\alpha a)} > \frac{1}{2\alpha a}. \quad (13)$$

und mit (9):

$$0 < \alpha + a\alpha' < 1.$$

Ungleichung (13) gibt gleichzeitig $\frac{1}{\alpha a}$ als allgemein gültige obere Grenze für $-\frac{d\log f}{d(\alpha a)}$. Ist nämlich α' positiv, so ist:

$$-\frac{d\log f}{d(\alpha a)} < \frac{1}{\alpha a} < \frac{1}{\alpha a}\left(1 + \frac{K}{2\alpha a f^2}\right),$$

kommt also der oberen Grenze in (12) nicht beliebig nahe, für $\alpha' < 0$ muß $-\frac{d\log f}{d(\alpha a)}$ entweder kleiner als $\frac{1}{2\alpha a}$ sein oder ständig größer als $\frac{1}{\alpha a}\left(1 + \frac{K}{2\alpha a f^2}\right)$, der Aktivitätskoeffizient würde dann im Limes für sehr kleine analytische Konzentrationen nicht im Einklang mit der klassischen Theorie gegen 1, sondern gegen ∞ gehen, was den Voraussetzungen über die elektrischen Kräfte widerspricht.

Wir wollen nunmehr im einzelnen ausführen, wie sich das empirische Material auf Grund unserer Annahme ordnen läßt. Dabei dürfen wir nicht mehr erwarten, daß die einzelnen Salze auch bei kleinen Konzentrationen dasselbe typische Verhalten wie die starken Elektrolyte im Wasser aufweisen. Auch dort zeigt sich ja bei Präzisionsmessungen ein erheblicher Einfluß individueller Größen (Ionenradius). In unserem Fall haben wir im wesentlichen drei individuelle Größen: Die Dissoziationskonstante (da wir, wie mehrfach betont, vollständige Dissoziation nicht postulieren dürfen), Änderung der Dielektrizitätskonstante durch zugesetztes Salz und den Ionenradius. Die beiden letzteren beeinflussen den Aktivitätskoeffizienten, der hier im Gegensatz zu wässerigen Lösungen (nicht völlig dissoziierter Elektrolyte) das Hauptglied darstellt, um so mehr, je kleiner die Dielektrizitätskonstante wird.

Wir beginnen mit der Besprechung der osmotischen Messungen in den Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante. Die beobachtete Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) beträgt entweder den vollen klassischen Wert oder nur einen Bruchteil, der bis auf wenige Prozente heruntersinken kann. In diesem zweiten Fall, dem der „Assoziation" findet sich immer elektrolytische Leitfähigkeit. Je größer die Leitfähigkeit der Salze, desto stärker ihre „Assoziation". Die geschilderten Effekte treten mit abnehmender Dielektrizitätskonstante immer stärker hervor; dieses Verhalten ist schon von P. Walden[1]) in einer empirischen Formel ausgedrückt worden:

$$x = \frac{K}{DV^{1/3}}$$

(x = Assoziationsgrad, V = Verdünnung, D = Dielektrizitätskonstante).

Wir sehen von solchen Salzen, wo Solvolyse, d. h. Dissoziation in neutrale Moleküle analytisch feststellbar ist (unsymmetrische Ammoniumsalze[2])) oder durch andere Gründe sehr wahrscheinlich gemacht wird (Pikrate und Azetate aromatischer schwacher Basen)[3]) ab, weiter von solchen Substanzen, die auch im Wasser typische Kolloide sind (Schwermetallseifen).

Dieser Extrakt aus dem umfangreichen Versuchsmaterial zeigt das nach der Theorie der interionischen Kräfte zu erwartende Verhalten; der Beitrag der Ionen zur Siedepunktserhöhung[4]) (Gefrierpunktserniedrigung) ist klein oder sogar negativ, er ist für die scheinbare Assoziation verantwortlich zu machen. Die „Assoziation" wächst mit der Ionenkonzentration; fehlt elektrische Dissoziation, d. h. fehlt elektrisches Leitvermögen, so gibt es keine „Assoziation". Diese Resultate sind aus zahlreichen Versuchsserien gewonnen, einzelne Ausnahmen (Assoziationsgrad nicht größer als 2 ohne merkliche Leitfähigkeit bei Säuren[5]) seien der Vollständigkeit halber erwähnt. Nirgends aber wurde (von den

1) Molekulargrößen S. 297 ff.

2) E. Wedekind, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 242, 1903.

3) z. B. P. Walden, Bull. Acad. Sc. St. Petersburg VI, 8, 1181, 1914 u. Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 295, 1920.

4) Die in einzelnen Fällen bei Lösungen niedriger Dielektrizitätskonstante beobachteten kleinen Siedepunktserniedrigungen widersprechen, solange das Gelöste nicht in irgendeiner Form flüchtig ist, den allgemeinen Stabilitätsbedingungen der Thermodynamik (5) und müssen als Versuchsfehler angesehen werden.

5) Über deren Assoziation in dampfförmigem Zustand vgl. z. B. (CH_3COOH) Krause u. Mayer, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 6, 1890.

Seifen sehen wir wieder ab) starke Assoziation ($x > 2$) ohne nennenswerte Leitfähigkeit beobachtet. Die wegen der „Assoziation" als kolloid interpretierten Lösungen sind nach unserer Auffassung molekulare Lösungen; dies steht im Einklang damit, daß aus ihnen die Salze (kristallinisch ausgefällt und) umkristallisiert werden konnten[1]).

Über Aktivitätskoeffizienten liegen nur wenige Angaben vor. Reversible Ketten scheinen nicht gemessen zu sein. Vorliegende Messungen von Konzentrationsketten bei so hohen Verdünnungen, daß die Grenzleitfähigkeit erreicht war, lassen sich ohne Einführung eines beträchtlichen Aktivitätskoeffizienten nicht wiedergeben[2]). Messungen über Löslichkeitsbeeinflussungen in nichtwässerigen Lösungen sind uns nicht bekannt. Dagegen stellte P. Walden fest, daß das in Chloroform ($D = 5$) schwer lösliche Salz Tetraäthylammoniumjodid beim Zusammenbringen von chloroformischen Lösungen von Tetrapropylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumbromid nicht ausfällt[3]). Dieses Ergebnis stellte im Sinne der alten Auffassung eine Bestätigung der Komplexhypothese dar, in unserer Auffassung[4]) handelt es sich um einen Spezialfall der allgemeinen vom Wasser her bekannten Löslichkeitserhöhung durch Neutralsalzzusatz[5]). Auch Verteilungsmessungen geben wenig Aufschluß, da wir von den Fällen starker Mischung der beiden Lösungsmittel absehen müssen. Immerhin zeigen einige Beobachtungen merkliche „Assoziation" leitender Salze[6]).

Das zweite große Tatsachengebiet nach der Assoziation ist die Erscheinung der anomalen Leitfähigkeit. Darunter wird das Auftreten der Maxima und Minima in dem Verlauf der Kurven: Äquivalentleitfähigkeit als Funktion der Konzentration verstanden. Die klassischen Deutungsversuche haben wir einleitend erwähnt. Unserer Auffassung nach handelt es sich hier um einen Aktivitätseffekt. Der Aktivitätskoeffizient nimmt mit wachsender Konzentration so stark ab, daß er entgegen der Erhöhung der analytischen Konzentration ein Anwachsen des Dissoziationsgrades mit zunehmender Konzentration erzwingt. Die Steigerung der Dissoziation mit der Erhöhung der Salzkonzentration ist physikalisch derselbe Vorgang, wie die Dissoziationssteigerung schwacher Elektrolyte in wässeriger Lösung[1]) durch Ionenzusatz. Die Möglichkeit für diesen Vorgang haben wir bereits früher bei der Diskussion der Stabilitätsbedingungen nachgewiesen.

Beobachtet wurden in der Kurve: Verdünnung—Äquivalentleitfähigkeit Minima allein oder Maxima und Minima, letztere bei höheren Verdünnungen. Maxima allein treten natürlich nicht auf, da ja in der Grenze bei kleinen Konzentrationen die klassische Theorie Gültigkeit behält. Von vornherein könnte man auch daran denken, daß die beobachteten Extrema durch den Leitfähigkeitskoeffizienten hervorgerufen werden; dieser stellt ein Maß dar für die durch die elektrischen Kräfte hervorgerufene konzentrationsabhängige Reibungskraft, welche die Ionenbeweglichkeit verringert. Eine theoretische quantitative Bestimmung des Leitfähigkeitskoeffizienten wurde für kleine Konzentrationen und große Dielektrizitätskonstante durch Debye und Hückel[2]) gegeben. Die Fortführung der Theorie bis zu höheren Konzentrationsgebieten durch Redlich[3]) liefert Anhaltspunkte für das Auftreten von Extremwerten auch im Leitfähigkeitskoeffizienten. Wir glauben jedoch aus einer Reihe von Gründen, daß der bestimmende Einfluß bei der anomalen Leitfähigkeit vom Aktivitätskoeffizienten herrührt.

Für Lösungen hoher Dielektrizitätskonstante ist der Leitfähigkeitskoeffizent von derselben Größenordnung und Gestalt wie der negative Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten. Bei Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante wachsen beide Ausdrücke vermutlich stark an. Wir haben es jedoch nicht mehr mit dem Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten, sondern mit dem Aktivitätskoeffizienten selbst zu tun, der in Medien kleiner Dielektrizitätskonstante von ganz anderer Größenordnung ist als sein Loga-

1) P. Walden, Bull. Acad. Sc. St. Petersburg 1914. 1170f.

2) R. Müller, Monatshefte f. Chem. **43**, 48, 1922 und Abegg u. Neustadt, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 416, 1909.

3) P. Walden, Elektrochemie nicht wässeriger Lösungen S. 393. Es ist zu erwarten, daß bei genügend geringer Löslichkeit die Neutralsalzwirkung nicht ausreicht, um das Ausfällen zu verhindern. Tatsächlich geht die Reaktion $(C_5H_{11})_4NJ + AgClO_4 \rightarrow AgJ + (C_5H_{11})_4NClO_4$ in trockenbenzolischer Lösung unter Ausfällen von AgJ vor sich. Das Salz $(C_5H_{11})_4NJ$ ist im Sinne der Komplexhypothese vollkommen assoziiert, es bewirkt negative Siedepunktserhöhung.

4) Wenn es sich dabei nicht um eine Verzögerung der homogenen oder heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Vgl. Brönsted, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 169, 1922 (dort auch weitere Literatur) und ebenda **115**, 337, 1925.

5) Z. B. J. N. Brönsted u. V. K. La Mer. Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555, 1924; O. Schärer. Physik. Zeitschr. **25**, 145, 1924.

6) Wedekind u. Paschke, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 118, 1910 u. C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 565, 1912. Leider wurden in beiden Fällen zur Solvolyse neigende Salze verwendet, so daß eine Störung des Effektes, zumindestens eine Verminderung nicht ausgeschlossen ist.

1) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem., l. c.; A. Michaelis u. A. Gyemant, Biochem. Zeitschr. **109**, 187, 1920.

2) l. c.

3) O. Redlich, Physik. Zeitschr. **26**, 199, 1925.

rithmus. Ebenso lassen die starken Assoziationserscheinungen große Aktivitätseinflüsse erwarten. Weiters: Setzen wir voraus, daß der Gang des Aktivitätskoeffizienten die anomale Leitfähigkeit ergibt infolge zunehmender Dissoziation bei steigender Konzentration, so läßt sich überschlagsmäßig das Dielektrizitätskonstantengebiet angeben, in dem anomale Leitfähigkeit zu erwarten ist. Diese ist charakterisiert durch $\alpha' > 0$, d. h.:

$$-\frac{d \log f}{d(\alpha a)} > \frac{1}{2 \alpha a}.$$

Verwenden wir für $\log f$ annäherungsweise den Ausdruck der Debyeschen Theorie:

$$-\log_{10} f = \frac{A \sqrt{\alpha a}}{1 + B \sqrt{\alpha a}}$$

(für einwertige Salze, Zimmertemperatur und mittleren Ionenradius $A = \frac{3{,}7 \cdot 10^2}{D^{3/2}}$, $B = \frac{9}{\sqrt{D}}$), so lautet die Bedingung für anomale Leitfähigkeit:

$$2{,}3 \frac{A \sqrt{\alpha a}}{(1 + B \sqrt{\alpha a})^2} > 1.$$

Für eine Ionenkonzentration von ca. 0,01 n ergibt dies eine Dielektrizitätskonstante kleiner als ungefähr 14. Bei höherer Konzentration darf die Dielektrizitätskonstante wachsen, doch wird dann die Gültigkeit unseres Ausdruckes immer fraglicher. Für tiefe Konzentrationen und eine Dielektrizitätskonstante etwa gleich 8 ist seine angenäherte Gültigkeit experimentell gezeigt[1]). Wir haben damit einen formelmäßigen theoretischen Ausdruck für die von P. Walden[2]), A. Sachanow[3]) u. a. aus den Experimenten abgeleitete Tatsache gefunden, daß das Minimum der anomalen Leitfähigkeitskurve mit abnehmender Dielektrizitätskonstante zu immer kleineren Konzentrationen rückt.

Weitere Argumente für den maßgebenden Einfluß des Aktivitätskoeffizienten lassen sich aus den zitierten Potentialmessungen bei großen Verdünnungen ableiten. Diese Messungen[4]) fordern bei erreichter Grenzleitfähigkeit ($f_\lambda = 1, \alpha = 1$) zu ihrer Wiedergabe einen beträchtlichen Aktivitätseinfluß. Dann läßt sich der Parallelismus von osmotischen (Aktivitäts-)Effekten und anomaler Leitfähigkeit auch an Salzmischungen feststellen. Vereinigen wir nämlich zwei Salze, sogar mit gemeinsamem Anion $N(C_2H_5)_3HCl$,

1) Frivold, Physik. Zeitschr. **25**, 465, 1924.
2) Bull. Acad. Imp. Sc. Petersb. 1913, VI 7, 1101; Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 512, 1922.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 18, 1912.
4) R. Müller, l. c.

$N(C_2H_5)_3HBr$ bzw. $N(C_2H_5)_4J, NH_4J$, so ist die Mischung stärker assoziiert[1]) als die Einzelsalze, ihre elektrische Leitfähigkeit größer als die Summe der Einzelleitfähigkeiten[2]).

Wenn wir das Ergebnis unserer Untersuchung zusammenfassend darstellen wollen, so wäre etwa zu sagen: Die bisherige Auffassung von den Erscheinungen an Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante wußte die beobachteten Effekte durch eine Anzahl voneinander unabhängiger Hypothesen qualitativ wiederzugeben, unter denen die Assoziationsvorstellung eine hervorragende Rolle spielte. So meint P. Walden[3]) im Vorwort zu seinem Werke über Molekulargrößen „es stelle eine Monographie über die Assoziation (Polymerie) der Elektrolytmolekeln und der für sie verwendeten Lösungsmittel dar". Die Hypothesen standen außer Zusammenhang mit der erfolgreichen „elektrischen" Theorie wässeriger Elektrolytlösungen und ließen die wesentliche Verknüpfung von starker Assoziation und beträchtlicher (anomaler) elektrischer Leitfähigkeit unerklärt. Die hier gebrachte Auffassung von der einheitlichen elektrischen Ursache aller beobachteten Anomalien in verdünnten Lösungen stellt in erster Reihe die Verbindung mit der quantitativ ausgearbeiteten Theorie für wässerige Lösungen her. Sie gestattet bei dem heutigen Stande der Messungen (Dielektrizitätskonstante als Funktion der Salzkonzentration) noch keinen Vergleich mit einzelnen Beobachtungswerten, wohl aber erlaubt sie den Gang der beobachteten Erscheinungen qualitativ durchwegs wiederzugeben und sogar das Gebiet für das Auftreten von Anomalien quantitativ einigermaßen abzugrenzen. Das wesentliche Hilfsmittel hierbei bildeten die thermodynamischen Stabilitätsbedingungen, deren Tragweite für die qualitative Behandlung von Fragen wie Löslichkeit und Dissoziation noch nicht erschöpft zu sein scheint. Die hier herangezogenen elektrischen Effekte[4]) müssen, falls Ionisation auftritt, unter allen Umständen eintreten; bei Zugrundelegung der Assoziationshypothese usw. entsteht zunächst die Aufgabe, die Unwirksamkeit der elektrischen Kräfte zu erklären.

1) W. E. S. Turner u. English, Journ. Chem. Soc. **105**, 1786, 1914.
2) A. Sachanow, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 446, 1914.
3) Molekulargrößen S. 6, vgl. auch Kolloid-Zeitschr. **27**, 97, 1920.
4) Die hier dargelegte Auffassung wurde in ihren Grundzügen in einem anläßlich der Innsbrucker Naturforschertagung gehaltenen Vortrag (Abt. 4a) entwickelt (vgl. Physik. Zeitschr. **25**, 393, 1924 u. Chemiker-Zeitung **48**, 718, 1924).

Herrn Professor Walden sind wir für die freundliche Übersendung der Separatabdrücke einiger schwer zugänglicher Arbeiten auch persönlich zu großem Danke verpflichtet.

Wien, I. chem. Labor. und Institut f. theoret. Physik der Universität.

(Eingegangen 13. August 1925.)

Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Kristallen.

Von Herbert Lenz.

Zu der Erwiderung der Herren Gudden und Pohl[1]) auf meine Mitteilung unter gleichem Titel in der Physik. Zeitschr. **26**, 365, 1925 möchte ich folgendes hinzufügen:

Um Mißverständnissen aus dem Wege zu gehen, habe ich den Ausdruck „positiver Temperaturkoeffizient" vermieden. Wenn ich von der Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Stromes sprach, so wollte ich damit zusammenfassend die Tatsache charakterisieren, daß der lichtelektrische Strom abnimmt, wenn man den Kristall abkühlt und dabei Spannung, Beleuchtungsquelle usw. konstant hält. Es wurde immer das unzerlegte Licht einer Quarz-Quecksilberlampe benutzt.

Auf eine nähere theoretische Deutung sollte zunächst nicht eingegangen werden, bis weiteres Material vorliegt.

Will man sich trotzdem von dem Mechanismus der Temperaturabhängigkeit eine bestimmte Vorstellung machen, so hat man zunächst zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1. Änderung der Elektronendichte des Stromes durch Änderung der Anzahl der abgespaltenen Elektronen. In diesem Falle müßte sich die Anzahl der absorbierten Energiequanten, also die Absorption ändern. Ändert sich aber die Absorption, so müßte die Kurve der spektralen Erregungsverteilung ebenfalls temperaturabhängig sein. Die Herren Gudden und Pohl teilen interessante Messungen darüber mit. Einen Einfluß dieser Art hatten wir auch angenommen. Aber jene Veränderung der Absorption hängt doch wahrscheinlich wieder mit den ausgezeichneten Gitterpunkten zusammen, die nach der Anmerkung zu der Mitteilung der Herren Gudden und Pohl „durch thermische oder andersartige Störungen der Gitterstruktur vor ihrer Umgebung ausgezeichnet sind", und welche die Absorption und den lichtelektrischen Strom erst ermöglichen. Ich habe ja auch weiter nichts verlangt als thermische Störungen. Wenn das Schmälerwerden des Erregungsverteilungsbereiches und die Verschiebung des Maximums desselben mit der Temperatur bei Zinkblende und Diamant nicht sehr viel anders ist als bei *NaCl*, so zeigt ein einfaches Gegenüberstellen der Kurven der von den Herren Gudden und Pohl gefundenen Erregungsverteilung bei *ZnS* und Diamant (Zeitschr. f. Phys. **2**, 363, 1920, Fig. 2; ebenda **3**, 125, 1920, Fig. 1) und der spektralen Intensitätsverteilung der Quarz-Quecksilberlampe (Physik. Zeitschr. **5**, 527, 1904), daß die enorme Temperaturabhängigkeit des Stromes aus der Änderung der Absorption allein kaum wird erklärt werden können.

Die Herren Gudden und Pohl sprechen nur von diesem Einfluß.

2. Die andere Möglichkeit liegt in der Änderung der Geschwindigkeit, bzw. der freien Weglänge der Elektronen.

Wieweit dies vorliegt, könnte vielleicht durch Messung des Hall-Effektes bei verschiedenen Temperaturen festgestellt werden.

Daß bei den Beobachtungen an Zinkblende ein technischer Fehler vorlag, ist deshalb nicht möglich, weil sich sieben verschiedene Kristalle gleich verhielten und bei tiefer Temperatur keinen lichtelektrischen Strom zeigten. Die untersuchten Kristalle waren aus Santander, waren sehr hell, aber nicht wasserklar.

Kathodenstrahlung und Licht verhalten sich bei der Elektronenabspaltung durchaus nicht gleich, wenigstens nicht in bezug auf die Temperaturabhängigkeit. Der durch auftreffende Kathodenstrahlen erzeugte Strom blieb nämlich auch bei tiefer Temperatur von der gleichen Größenordnung wie bei Zimmertemperatur.

Daß die in den Kristall als Kathodenstrahlen eindringenden Elektronen Sekundärelektronen auslösen und daher wie Bestrahlung mit Licht wirken, ist von mir auch angenommen worden. Ich habe ausdrücklich gesagt: „Daß der neue Effekt wirklich dem lichtelektrischen Primärstrom entspricht ist zwar wahrscheinlich usw."

Welche Vorstellungen man sich auch von dem Mechanismus dieser Ströme bilden mag, so ist durch den Versuch mit Kathodenstrahlen bewiesen, daß ein lichtempfindlicher Kristall auch durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen leitend gemacht werden kann, während dies bei einem anderen Kristall nicht der Fall ist. Es ist also hierdurch ein neues Hilfsmittel gewonnen, um den Durchgang der Elektronen durch lichtelektrische Kristalle zu untersuchen.

1) Pkysik. Zeitschr. **26**, 481, 1925.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen bedauerlichen Druckfehler berichtigen, der in der hier besprochenen Mitteilung leider unterlaufen ist. Physik. Zeitschr. **26**, 368, 1925, vorletzter Satz meiner Mitteilung muß heißen: „Die Messung des Spannungsgefälles zeigte jedoch, daß in dem unbelichteten Teil **ein** erheblich höheres Spannungsgefälle herrscht als in dem belichteten".

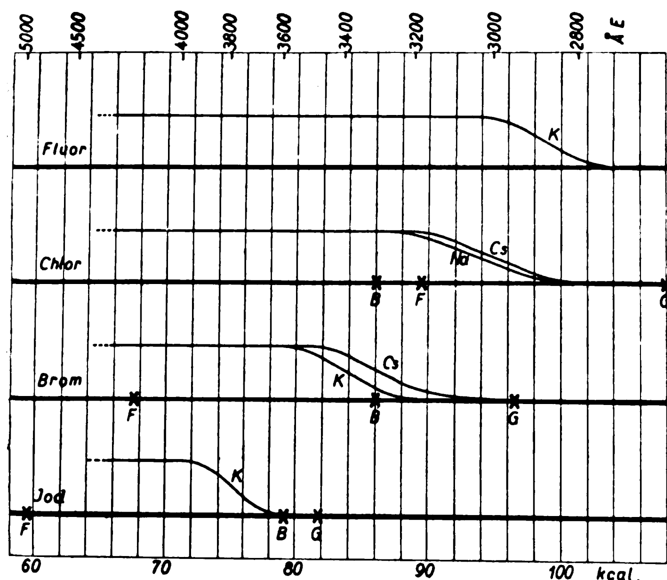
München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. August 1925.)

Zur spektroskopischen Bestimmung der Elektronenaffinität der Halogene.

Von E. v. Angerer und A. Müller.

Bei der Berechnung der Elektronenaffinität der Halogene aus der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums[1]) ergaben sich Schwierigkeiten durch das Auftreten von zwei kontinuierlichen Streifen[2]). Die Herren Gerlach und Gromann haben kürzlich in den Naturwissenschaften über den gegenwärtigen Stand dieser Frage berichtet[3]).



Da die Anregung des Emissionsspektrums eines aus Molekülen, Atomen und Ionen verschiedener Ladung bestehenden Gases ein recht unübersichtlicher Vorgang ist, regte Herr K. Herzfeld an, das Absorptionsspektrum von thermisch merklich dissoziierten und ionisierten Alkalihalogenid-Dämpfen zu untersuchen. — Wir erhielten nun bei der Untersuchung von verdampftem *KF*, *NaCl*, *CsCl*, *KBr*, *CsBr*, *KJ* tatsächlich die erwartete Absorption, deren langwellige Grenze jedoch unscharf ist, so daß wir die Elektronenaffinität vorerst nur auf ± 1,5 Cal. angeben können. Eine Änderung der Dampfdichte (durch Einbringen neuen Salzes), der Temperatur (1050—2200° C) und des benützten Alkalimetalles (z. B. *NaCl* und *CsCl*) übten keinen die Auswertegenauigkeit merklich übersteigenden Einfluß auf die Lage der langwelligen Grenze aus. Die von uns beobachteten Grenzwellenlängen (Å. E.) und die daraus berechneten Elektronenaffinitäten in Cal. pro Mol sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Salz:	*KF*	*NaCl*	*CsCl*	*KBr*	*CsBr*	*KJ*
Å. E.	3030	3280	3170	3590	3490	3980
Cal.	94,0	86,6	89,6	79,1	81,3	71,3

In der Figur sind die Elektronenaffinitäten der Halogene dargestellt; und zwar bedeuten die mit *F*, *G* und *B* bezeichneten Punkte die Werte von Franck[1]), Gerlach und Gromann[2]) und die von Born[3]) aus den elektrostatischen Gitterenergien berechneten. Als Abszissen sind die geschätzten Schwärzungen unserer Absorptionsspektren aufgetragen.

Bei der Weiterführung der Versuche hoffen wir, durch die Photometrierung der Platten den Beginn der Absorption genauer angeben zu können und beabsichtigen auch, den eventuellen Einfluß des Alkalimetalls weiter zu studieren.

1) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **5**, 428, 1921.
2) W. Gerlach und F. Gromann, Zeitschr. f. Phys. **18**, 239, 1923.
3) W. Gerlach und F. Gromann, Naturwiss. **13**, 608, 1925.

1) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **5**, 428, 1921.
2) W. Gerlach und F. Gromann, Naturwiss. **13**, 608, 1925.
3) M. Born, Enzyklopädie der math. Wissensch. Bd. V_3, 1923.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1925.

(Eingegangen 24. August 1925.)

Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern.

(V. Mitteilung.)

Ballonversuche über die Abhängigkeit der Antennenkapazität von der Bodendistanz.

Von Egon Alberti, Wolfgang Klemperer und Heinrich Löwy.

Im Juni 1922 haben wir mit Hilfe des Luftschiffbau Zeppelin in Friedrichshafen am Bodensee eine Reihe von Versuchen gemacht, die den Zweck hatten, die Größenordnung der

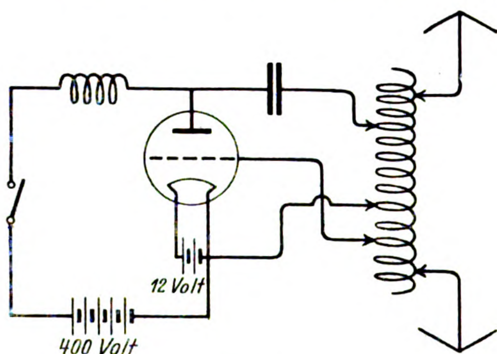


Fig. 1.

bei der sogenannten „Kapazitätsmethode“[1]) zu erwartenden Beeinflussung der Antennenkapazität durch eine in der Nähe befindliche elektrisch leitende Fläche (feuchten Erdboden, Wasser u. dgl.) zu bestimmen. Wir hatten uns speziell die Aufgabe gestellt, die in der zitierten Schrift beschriebene Anordnung zu studieren, wobei eine an einem Luftschiffe befestigte Antenne über dem Boden hinweggeschleppt wird und aus der Veränderung ihrer Eigenwellenlänge auf Veränderungen der elektrischen Materialkonstanten in ihrer Umgebung — z. B. auf das Auftreten von Grundwasser in ariden Gebieten — geschlossen werden soll.

Die zu untersuchende Antenne wurde vom Korb eines gefesselten Kugelballons aus ins Freie gespannt. In diesem Korb waren der Ballonführer, der Beobachter und das gesamte Instrumentarium untergebracht: ein 10-Watt-Primär-Röhrensender (Versuchs-Type der Telefunken-Gesellschaft, Fig. 1) und ein Telefunken-Wellenmesser (K.W. 83) mit Zeigerinstrument. (Empfindlichkeit etwa $7 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil). Das Instrumentarium inklusive der Anoden- und Heizbatterien wog ca. 30 kg.

Die Unterbringung der Apparatur im Ballonkorb ist aus der Photographie Fig. 2 zu entnehmen.

Zur Kontrolle wurde die Veränderung der Eigenwellenlänge der Ballonantennen bei Veränderung der Höhe auch vom Boden aus beobachtet mit Hilfe eines Überlagerungs-Empfängers (Telefunken Type E 213a), der an eine symmetrische, etwa $1/2$ m über dem Boden ausgespannte Antenne von 2×15 m Länge angeschlossen war.

Es wurden mehrere Aufstiege gemacht, bei denen verschiedene Antennenanordnungen verwendet wurden. Die Führung des Ballons hatten die Herren Fleming und Scherz übernommen.

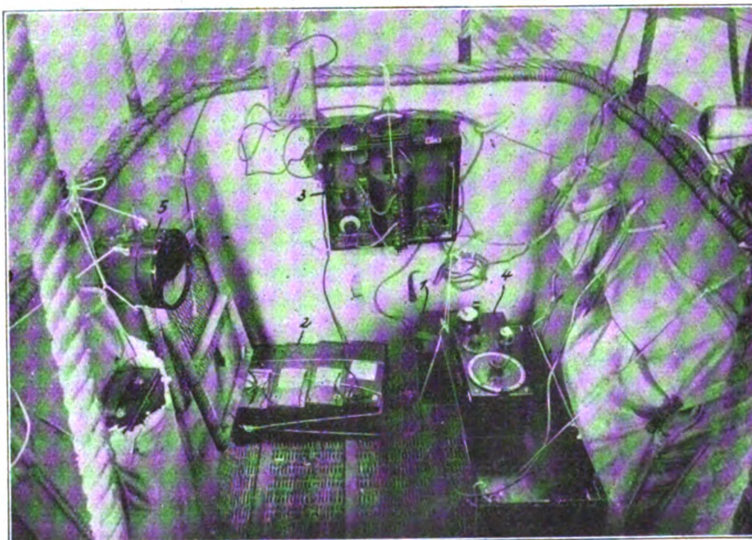


Fig. 2.

1) Heinrich Löwy, „Elektrodynamische Erforschung des Erdinneren und Luftschiffahrt“ Wien 1920, Manz'sche Verlags- und Universitätsbuchhandlung.

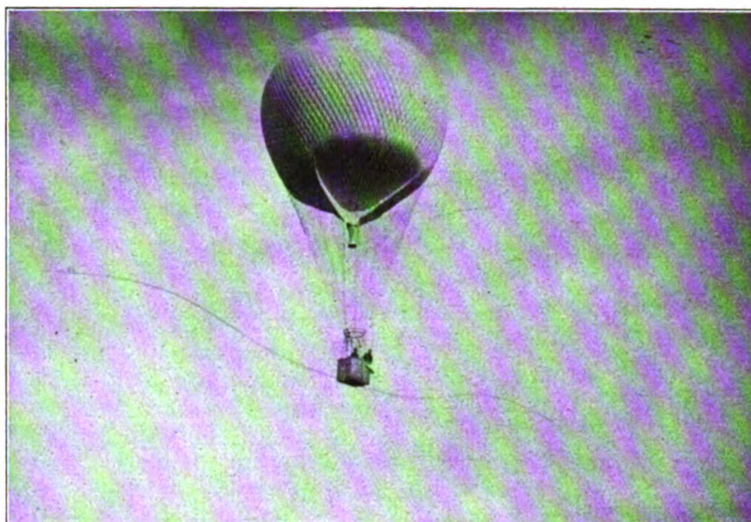


Fig. 3.

Versuchsreihe I.

Antenne von beiderseits 17,4 m Länge, bestehend aus einem System teleskopartig ineinander gesteckter, nach außen immer schwächer werdender Duraluminrohre (36 bis 15 mm ø), die an je 2 Punkten bifilar und isoliert an den Korbring bzw. an zwei Kauschen des Ballonnetzes aufgehängt waren. (Vgl. die Photographie Fig. 3). Die Aufhängung war so gespannt, daß der Durchhang möglichst wenig störend wirkt und die äußersten Rohrenden etwa in gleicher Höhe mit dem Ballonkorb waren. Antennenkapazität ca. 85 cm. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle I niedergelegt. Die Höhe wurde teils mit dem Bambergschen Statoskop, teils mit einer aus dem Korb herabhängenden Meßleine bestimmt.

Tabelle I.

Bodendistanz in m	Wellenlänge in m	Bodendistanz in m	Wellenlänge in m
43	540,4	13,5	540,9
62	540,0	12,5	541,3
91	540,0	8,5	542,2
101	540,4	7,	543,5
128	540,0	22,4	541
115	540,2	12,15	541,5
46,5	540,7	5,5	545,5
36,5	540,7	10,25	542
24	540,9	8,5	542,5
17,5	541,1	6,75	544

In Fig. 4 ist das Ergebnis graphisch dargestellt.

Versuchsreihe II.

Dasselbe Antennengebilde wie bei Versuchsreihe I, jedoch nach jeder Seite durch je ein

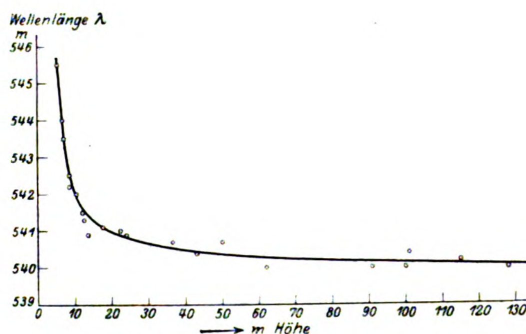


Fig. 4.

Kupferseil verlängert, das sich am Ende gabelte und in einer Querverbindung (Aluminiumrohr 33 mm ø) von 4 m Breite endigte. Diese Endstücke wurden auf beiden Seiten durch je einen kleinen, ebenfalls nach dem Boden gefesselten Hilfsballon getragen. Diese Ballons wurden auf gleicher Höhe möglichst diametral gegenüber gehalten, was bei ruhigem Wetter nach einiger Übung so gut gelang, daß die verbleibenden Antennendeformationen die Messung nicht beeinträchtigten. (Vergleiche die Photographie Fig. 5) Gesamtlänge der Antenne: 2 × 50 m.

Mit dieser Antenne wurden drei Versuchsreihen gemacht, und zwar

1. mit volleingeschalteter Antennenspule (vgl. Fig. 1), wobei die Eigenwellenlänge 770 m, die Kapazität ca. 215 cm betrug,
2. mit teilweise eingeschalteter Antennenspule, wobei die Eigenwelle ca 497 m, die Kapazität ca. 237 cm betrug und endlich
3. mit Zusatzspulen, wobei die Eigenwellenlänge ca. 906 m, die Kapazität ca. 218 cm betrug.

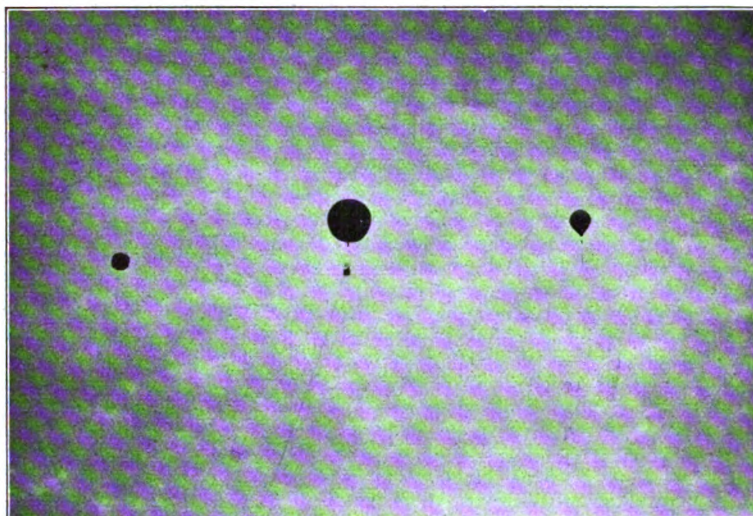


Fig. 5.

Unter Eigenwellenlänge ist hierbei der Grenzwert verstanden, dem sich die Antenne bei zunehmender Bodendistanz annähert. Das Ergebnis ist in den Tabellen IIa, IIb, IIc bzw. in Fig. 6 enthalten.

Tabelle IIa. Tabelle IIb. Tabelle IIc.

Bodendistanz	Wellenlänge	Bodendistanz	Wellenlänge	Bodendistanz	Wellenlänge
107,9	771,0	59	498	1[illegible],3	419,0
48,0	771,5	54,5	499	97,8	907,0
34,0	772	42,5	499,5	71,6	906,5
26,7	775,5	31,6	499.5	50,25	907,5
20.4	777	12,4	502,3	34,5	910,0
12,4	781	69,5	498,0	24,3	914,0
82,5	772,0	106.2	497,5	12,4	919,5
		112,9	497,7		

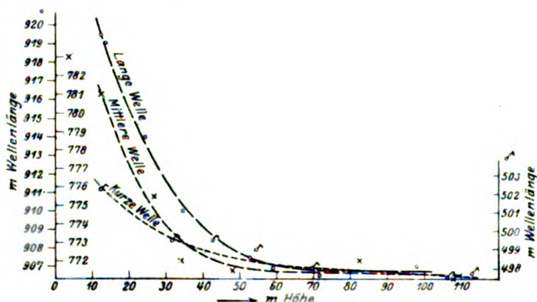


Fig. 6.

Das Gesamtergebnis betreffend die Horizontalantennen läßt sich dahin zusammenfassen, daß der zum Nachweise von elektrisch leitenden Flächen ausnutzbare Höhenbereich sich mit der Antennenlänge vergrößert. In Höhen, welche größer sind als etwa die Gesamtlänge der symmetrischen Antenne ist der Unterschied der Wellenlänge in dieser Höhe gegenüber der Eigenwellenlänge (dem Grenzwert bei unendlich großer Bodendistanz) kleiner als ein Promille und mit dem vorhandenen Geräte nicht mehr nachweisbar.

In der Höhe der Halbantenne ändert der Boden die Eigenwellenlänge der Antenne um ca. 2 Promille, was noch deutlich erkennbar ist. In geringeren Höhen ist der Bodeneinfluß sehr bedeutend, die Wellenlängenänderung beträgt ca. 1 Proz. in der Höhe von ca. $^{1}/_{3}$ Halbantennenlänge.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei Vertikalantennen, wie ja auch theoretisch vorher zu sehen ist.

Friedrichshafen a. Bodensee, Juli 1922.

(Eingegangen 28. August 1925.)

Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern.

(VI. Mitteilung.)

Bodendistanzmessung vom Luftschiff mittels der Kapazitätsmethode.

Von Heinrich Löwy.

I. Verfeinerung der Resonanzmethode.

Die in der vorangehenden, V. Mitteilung beschriebenen Ballonversuche zeigen, daß die Beeinflussung der Kapazität einer horizontalen Antenne durch elektrisch leitende Flächen gering ist; wohl nicht so gering, daß es nötig wäre, zum Zwecke des Nachweises von Grund-

wasser und unterirdischen Erzlagern, die Horizontalantenne über den Boden hinzuschleifen, wie ich das — vorsichtshalber — vorgeschlagen hatte[1]); aber doch gering genug, um die Benutzung einer wesentlich empfindlicheren Meßmethode als bei den erwähnten Ballonversuchen erforderlich zu machen, falls man die Luftfahrzeug-Antenne in größerem Abstand vom Erdboden darüber wegführen will.

Bei jenen Versuchen hatten wir die übliche Resonanzmethode der Frequenzmessung benutzt, die auf die Bestimmung des Maximums einer elektrischen Stromintensität hinausläuft. Im Wesen dieser und jeglicher Maximalmethode liegt es aber, daß sie gerade an der kritischen Stelle, nämlich im Kuppengebiet unmittelbar um die Resonanzstelle herum, weniger empfindlich ist. als rechts und links davon. In diesen Nachbargebieten entspricht der gleichen Frequenzänderung eine wesentlich größere Änderung des Stroms als in dem Kuppengebiet der Resonanzkurve. Wenn es sich also, wie bei der Kapazitätsmethode der Erderforschung[2]), nicht um die Messung einer Frequenz, sondern einer Frequenzänderung handelt, so kann man sich der folgenden Verfeinerung der Resonanzmethode[3]) bedienen: Man verlegt die Beobachtung aus dem Kuppengebiet nach den angrenzenden steileren Gebieten der Resonanzkurve und beobachtet die Änderung der Stromintensität, die durch die zu bestimmende Frequenzänderung hervorgerufen wird. Zu Beginn der Messung wird der Wellenmesser auf die normale Eigenfrequenz des zu untersuchenden Schwingungskreises von variabler Frequenz abgestimmt, oder noch besser: ein wenig dagegen verstimmt, um die Messung gleich von Anbeginn in den empfindlichen Bezirk zu verlegen.

Für diese Meßmethode sind natürlich die gewöhnlichen Wellenmesser mit Kontaktdetektor nicht brauchbar, weil ihre Empfindlichkeit zu wenig konstant ist und es sich hier ja nicht um Bestimmung eines Strommaximums handelt, sondern um die Zuordnung der absoluten Werte von Stromänderungen zu den entsprechenden Änderungen der Frequenz. Ich habe daher bei meinen Messungen einen Präzisionswellenmesser benutzt, der von Herrn Dr. Egon Alberti konstruiert wurde und wobei der Kontaktdetektor durch ein Elektronenrohr ersetzt ist, das sowohl große Empfindlichkeit als auch große Konstanz der Empfindlichkeit gewährleistet.

Im Februar 1924 wurde mir zur Erprobung der dargelegten Methode von den Dornier-Metallbauten in Manzell am Bodensee ein „Delphin"-Wasserflugzeug zur Verfügung gestellt. Da andauernder Nebel das Fliegen unmöglich machte, stellte ich einige Standversuche in der Seehalle in Manzell an. Ich ließ das Flugzeug an den Laufkran befestigen und längs der an der Decke befestigten Schiene etwa 7 m aus der Halle über den Spiegel des Sees hinausführen (Fig. 1). Die Halle ist 40 m lang, 35 m

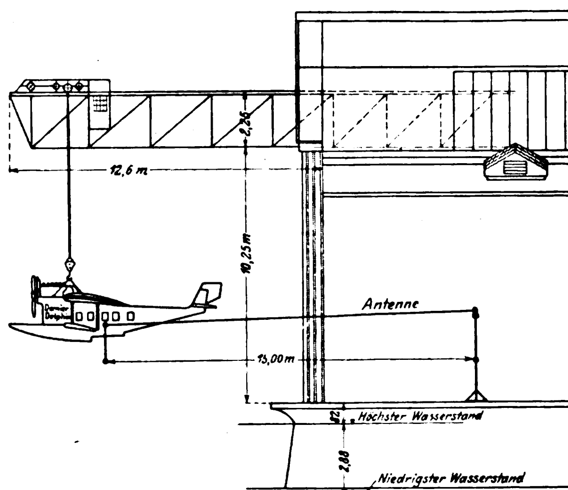


Fig. 1.

breit, 15 m hoch. Die Antenne wurde aus dem Flugzeug nach rückwärts in die Halle geführt und das Antennenende, unter Zwischenschaltung eines Porzellanisolators, an einer Bambusstange befestigt. Diese wurde von einem Manne gehalten, der dafür zu sorgen hatte, daß das Seil sich stets in gespanntem Zustande befinde und beim Heben und Senken des Flugzeugs diesem, unter Beibehaltung seiner horizontalen Lage, folge. Die Antenne war über das Metallflugzeug und den Kran hinweg geerdet. Ein Primär-Rückkopplungs Röhrensender und der oben erwähnte Präzisionswellenmesser war im Flugzeug untergebracht. Der Heizstrom wurde bei der ersten Reihe von Versuchen mit einem Gleichstromamperemeter gemessen. Späterhin aber wurde die Konstanz der Heizung stets nach der gebräuchlichen Methode durch den Sättigungsstrom kontrolliert. Zum Senden wurde eine 10 Watt-Telefunken-Röhre benutzt. Die Heizspannung betrug 12 Volt, die Anodenspannung 400 Volt. Als Spannungsquellen wurden Trockenbatterien und Akkumulatoren benutzt, die ebenfalls im Flugzeug untergebracht waren.

Zunächst wurde eine Antennenlänge von 40 m gewählt. Eine in der Antenne befindliche Spule wurde zur Kopplung mit dem Wellenmesser benutzt. In einer Höhe von etwa 8 m

1) H. Löwy, Elektrodynamische Erforschung des Erdinnern und Luftschiffahrt (Wien, Manzsche Universitätsbuchhandlung 1920).
2) H. Löwy, D.R.P. 254478 vom 2. April 1912.
3) H. Löwy, D.R.P. 393148 vom 28. November 1922.

über dem Boden betrug die Eigenwellenlänge der Horizontalantenne 450 m. Aus dieser Höhe nun ließ ich das Flugzeug mit der Antenne um 5 m tiefer gehen, d. h. bis auf 3 m über dem Boden. Der Strom im Wellenmesser sinkt, wie ich erwartet hatte, und zwar um einige Skalenteile ($1^0 = 3{,}6 \cdot 10^{-6}$ Amp.), Durch das Senken der horizontalen Antenne wird ja deren Kapazität (bzw. Eigenwellenlänge) vergrößert und hierdurch die anfangs vorhandene Resonanz zwischen Antenne und Wellenmesser zerstört.

Um den Höhenänderungseffekt zu verstärken, lege ich einen Telefunken-Drehkondensator (700 bis 3100 cm) in die Antenne. Ich ging hierbei von der Erwägung aus, daß durch einen Verkürzungskondensator der Spannungsknoten nach außen (gegen das Antennenende hin) verlegt wird[1]). Da nämlich die Antenne von der Ausführung aus der Kabine bis zum Rumpfende auf eine Länge von 5 m in einem Abstande von etwa $^1/_2$ m dem Metallflugzeuge parallel geführt war, so hatte ich die Befürchtung, daß dieser Teil als geschlossener Kondensator wirke und daß im Vergleich hierzu der Einfluß des freien Antennenendes auf die Frequenz verschwinde. Diesem Übelstand hoffte ich durch den Verkürzungskondensator abzuhelfen. Ob nun diese Erwägung richtig war oder nicht, jedenfalls wurde ich durch sie veranlaßt, einen Drehkondensator in die Antenne zu legen und bin auf diese Art auf ein unerwartetes, praktisch wichtiges Phänomen gestoßen, worüber ich im folgenden Abschnitt berichte.

II. Die Abreißmethode.

Ich lege also den erwähnten Telefunkenkondensator in die Antenne und bemerke sogleich, nach einigem Probieren, eine wesentliche Verbesserung des Höhenänderungseffekts. Hatte ich zuvor bei einer Höhenänderung von 8 auf 3 m einen Ausschlag von 2 Skalenteilen im Amperemeter des Wellenmessers beobachtet, so erhalte ich jetzt für die gleiche Höhenänderung bis 20 Skalenteile. Die Größe des Ausschlags zeigt sich stark abhängig von der Einstellung des Drehkondensators.

Bei einer bestimmten Einstellung des Drehkondensators bemerke ich nun, wie der Strom im Wellenmesser, beim Niederlassen des Flugzeugs, von seinem Resonanzwerte in der Höhe von 8 m auffallend rasch abfällt und, noch ehe das Flugzeug seine tiefste Lage von 3 m über Wasser erreicht hat, Null geworden ist. Auch die Senderschwingung ist erloschen. Ich lasse das Flugzeug wieder hochgehen, setze den Sender wieder in Betrieb und wiederhole den Versuch. Wieder sinkt der Strom im Wellenmesser von seinem Höchstwert rasch auf Null und auch der Sender steht wieder still, noch ehe das Flugzeug die tiefste Lage erreicht hat. Das Aussetzen des Senders ist also kein zufälliges. Ich lasse das Flugzeug wieder hoch ziehen, jetzt aber, ohne irgend etwas an der Anordnung zu ändern, also insbesondere, ohne den Sender in Betrieb zu setzen. Beim Passieren einer bestimmten Höhe springt die Senderschwingung von selbst an, und auch der Strom im Wellenmesser beginnt zu steigen und erreicht in 8 m Höhe seinen alten Resonanzwert.

Die gleiche Erscheinung habe ich auch an einer kürzeren Antenne von 15 m Länge beobachtet. Wieder erfolgte beim Senken des Flugzeugs ein plötzliches Abreißen, beim Heben ein automatisches Einsetzen der Senderschwingung.

Es war mir sogleich klar, daß dieses Abreißen und Anspringen der elektrischen Schwingungen nur durch die Kapazitätsänderung bei Veränderung der Höhenlage bedingt sein könne und daß man diese Erscheinung zum Nachweis kleiner Kapazitätsänderungen werde benutzen können. Um mich dessen zu vergewissern, habe ich die ganze Versuchsanordnung im Laboratorium der Versuchsabteilung des Luftschiffbau Zeppelin in Friedrichshafen neu aufgestellt, wobei — ceteris paribus — nur der variable Kondensator: Flugzeugantenne—Erdboden durch einen gewöhnlichen Drehkondensator ersetzt wurde. Mit dieser Anordnung habe ich die Abhängigkeit des Sendestroms von der Kapazität des geschlossenen Schwingungskreises unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Aus der großen Zahl von Versuchen, die ich gemacht habe und wobei durchgehends die genaue und leichte Reproduzierbarkeit des Phänomens hervortrat, teile ich das folgende typische Beispiel (Fig. 2) mit: Die Kapazität des Schwingungskreises wurde hierbei zwischen 900 und 1500 cm variiert. Der Strom im Rückkopplungsröhrensender wächst mit zunehmender Kapazität; sinkt, wie man des Näheren aus der zu Fig. 2 gehörigen Tabelle I entnimmt, bei $c = 1312$ cm jäh auf Null und bleibt auch bei weiterer Vergrößerung der Kapazität Null. Verringert man die Kapazität, so bleibt der Strom auch über den Wert $c = 1312$ hinaus Null und springt bei dem kleineren Wert $c = 1190{,}5$ auf die alte Kurve hinauf. An den kritischen Stellen wurde die Kurve mit Hilfe eines kleineren, dem Telefunkenkondensator parallel geschalteten Feinkondensators ausgemessen. Der Knopf dieses Drehkondensators war durch einen etwa 20 cm langen Ebonitgriff verlängert, um die kapazitive Beeinflussung der Hand zu eliminieren.

1) J. Zenneck, Leitfaden der drahtlosen Telegraphie (Stuttgart 1909, bei Enke), S. 40 u. 50/51.

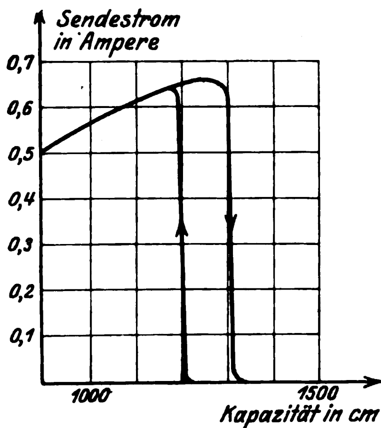


Fig. 2.

Tabelle I.

Kapazität in cm	Strom im Schwingungskreis in Ampère	Anmerkung
900	0,5	
980	0,55	
1060	0,6	
1140	0,64	
1220	0,66	
1230	0,67	
1240	0,67	
1245	0,65	
1250	0,65	
1297	0,65	
1300	0,64	
1312	0,64	
1312,5	0	Schwingung reißt ab
1500	0	
1222	0	
1212	0,1	
1190,5	0,1	
1190	0,6	Schwingung springt an

Bei solchen Messungen muß beachtet werden, daß in so unmittelbarer Nähe der kritischen Stellen die elektrischen Schwingungen schon durch kleine Änderungen des Heizstroms und geringe mechanische Erschütterungen zum Anspringen oder Abreißen gebracht werden. Aus diesem Grunde wurde von nun ab die Konstanz des Heizstroms ständig durch Beobachtung des Anodenstroms kontrolliert; und es wurde ferner das ganze Instrumentarium auf Gummischwämme gelagert und durch starkes Klopfen vor jeder Messung auf seine Unabhängigkeit von Erschütterungen geprüft.

Wie man aus Tabelle I ersieht, bringen Kapazitätsänderungen, kleiner als 1 cm, die elektrischen Schwingungen zum Anspringen oder Abreißen. Die „Anspring-" bzw. „Abreißbreite", wie man das nennen kann, ist kleiner als 1 cm.

Andererseits haben A. Sommerfeld und K. Bechert die (elektrostatische) Kapazität einer horizontalen Antenne in Abhängigkeit von ihrer Höhe über Erde berechnet und hierfür die Formel

$$K = \frac{1}{\ln \frac{8 l^2}{3 \varrho^2} + \ln X}$$

gefunden, worin K die Kapazität pro Längeneinheit, l^2 die Gesamtlänge des Oszillators und ϱ den Radius der Antenne bedeutet und wobei der Ausdruck X.

$$X = \frac{\sqrt{\tfrac{1}{3}} - 1 + \sqrt{\frac{4h^2}{l^2} + \left(\sqrt{\tfrac{1}{3}} - 1\right)^2}}{\sqrt{\tfrac{1}{3}} + 1 + \sqrt{\frac{4h^2}{l^2} + \left(\sqrt{\tfrac{1}{3}} + 1\right)^2}}$$

nur von dem Verhältnis $\frac{h}{l}$, d. i. Bodendistanz zur Antennenlänge abhängt. Der elektrische Oszillator (Antenne und Gegengewicht) wird hierbei als sehr gestrecktes Rotationsellipsoid angesehen und die Wirkung der Erde durch ein Spiegelellipsoid ersetzt. Bei dem Versuche mit der kürzeren, 15 m langen Antenne war $l = 15$ m, $\varrho = 1$ mm und $h = 8$ im Maximum und $h = 3$ m im Minimum. Die obige Formel ergibt:

$$K = 76 \text{ cm für } h = 8 \text{ m},$$
$$K = 96 \text{ om für } h = 3 \text{ m},$$

also eine Kapazitätsänderung $\Delta K = 20$ cm. Da nach meinen Messungen die Abreißbreite kleiner als 1 cm ist, so genügt die berechnete Kapazitätsänderung $\Delta K = 20$ cm vollauf, um die Abreiß- und Anspringerscheinungen bei dem Kranversuche in Manzell zu erklären.

Durch einen glücklichen Zufall bin ich also bei jenem Flugzeugversuch auf ein Phänomen geführt worden, das im Laboratorium an gewöhnlichen geschlossenen Schwingungskreisen wohl zuerst von E. V. Appleton und B. v. d. Pol und in sehr umfassender Weise von H. Rukop untersucht worden ist[1]). Die oben mitgeteilte Hysteresiskurve (Fig. 2) ist ein genaues Abbild der von Appleton und v. d. Pol sowie von Rukop mitgeteilten Messungen. Die Analogie ist auch insofern eine vollkommene, als auch bei meinem Kranversuche der Schwingungskreis ein geschlossener war, wie man aus der Skizze (Fig. 3) erkennt. A ist die Antenne, die über die Spule S, das Metallflugzeug und den Kran K „geerdet", d. h. mit der Halle H ver-

1) Appleton u. v. d. Pol, On a type of oscillation hysteresis in a simple triode generator (Phil. Mag. 1922, vol. 43, p. 177); H. Rukop, Reißdiagramme (Telefunken-Zeitung 31 bis 35, 1923 bis 1924).

bunden ist. Die Antenne *A* bildet den einen, die Halle *H* die andere Belegung eines Kondensators.

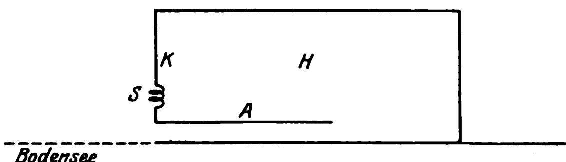


Fig. 3.

Es erhebt sich die Frage, ob jene Hysteresiserscheinungen auch an offenen Schwingungskreisen auftreten, und speziell dann, wenn die Kapazitätsänderung des offenen Oszillators durch einen fremden, d. h. in keinem metallischen Kontakt mit ihm stehenden Leiter verursacht wird. Das ist ja die Situation, wenn man im Fluge die Beeinflussung der Kapazität einer Flugzeugantenne durch die Erdoberfläche (oder unterirdische Leiter) nachweisen will. Obwohl es mir unzweifelhaft erschien, daß die gleichen Phänomene auch in diesem Falle auftreten, bin ich doch gerne der Anregung des Luftschiffbau Zeppelin gefolgt, diese Frage durch Modellversuche, die als Vorbereitung für die beabsichtigten Flugversuche dienen können, näher zu studieren. Bei diesen Versuchen wurden (angenähert) symmetrische Horizontalantennen benutzt, die, einem Vorschlage von Herrn Wolfgang Klemperer entsprechend, zwischen Magirusleitern ausgespannt wurden. Die größte Höhe über Erdboden betrug ca. 30 m, die größte Antennenlänge 370 m. Für diese Antennenlänge wurde als Gegengewicht ein 250 m langer, ebenfalls horizontaler Draht benutzt, der

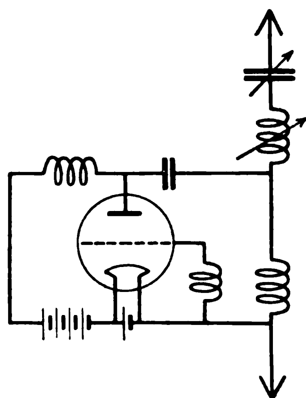


Fig. 4.

vom Nord-Ost-Söller (42 m hoch) der großen Werft Halle nach einer Magirusleiter ausgespannt war und während der Versuche, d. h. während der Höhenänderungen (der 370 m langen) Antenne, in konstanter Höhe belassen wurde.

Die Antenne wurde, wie bei den vorangehenden Flugzeug- und Laboratoriumsversuchen, sowohl primär (Fig. 4) als sekundär (Fig. 5 u. 6) erregt. Nicht ausprobiert wurde die Zwischenkreisschaltung, wobei die unter dem Namen des „Ziehen“ bekannten Abreißerscheinungen auf-

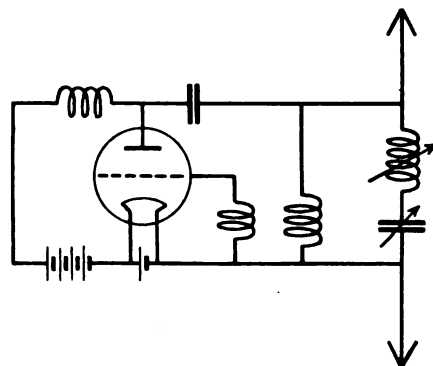


Fig. 5.

treten. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, will ich kurz das Ergebnis meiner Versuche angeben:

Bei allen diesen verschiedenen Schaltungen (Fig. 4, 5, 6) und unwesentlichen Varianten derselben, wobei die Länge des Oszillators (Antenne plus Gegengewicht), zwischen 0 + 0 und 250 + 370 m variiert wurde, war es stets möglich, durch passende Dimensionierung des Schwin-

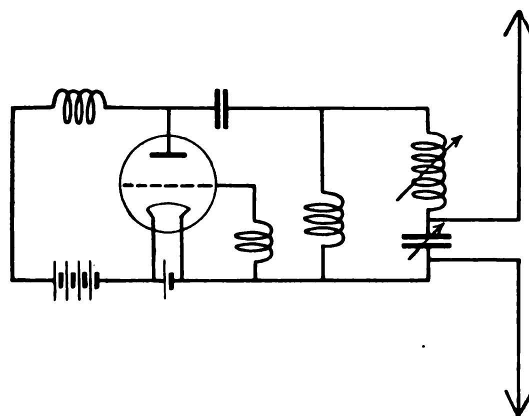


Fig. 6.

gungskreises (Kapazität *C*, Selbstinduktion *L*, Widerstand *W*), der Rückkoppelung *K*, sowie durch passende Wahl des Heizstroms (der 10 Watt-Röhre) den Schwingungsvorgang so nahe an ein Instabilitätsgebiet zu verlegen, daß durch ganz geringes Heben oder Senken der Antenne die Schwingung zum Abreißen oder Anspringen gebracht werden konnte. Bei einer symmetrischen Antenne von 30 + 30 m z. B. konnte in einer Bodendistanz von 30 m die Instabilität dadurch hervorgerufen werden, daß das eine Antennen-

ende um $^1/_2$ m gehoben oder gesenkt wurde. Zum Variieren der Kapazität dienten 3 Drehkondensatoren von 2000, 200 und 20 cm maximaler Kapazität und 2 Variometer von 1 000 000 und 100 000 cm maximaler Selbstinduktion. Der Heizstrom variierte zwischen 2 und 3 Ampère. Nach einiger Übung gelingt es, durch Variieren der in Betracht kommenden Größen rasch die Abreiß- und Ansprunggebiete zu finden. Wieder konnte ich, auch bei diesen Versuchen, die genaue und leichte Reproduzierbarkeit des Phänomens konstatieren. Die Abreißbreite wurde stets kleiner als 1 cm gefunden.

Dieses günstige Ergebnis hat mich veranlaßt, bei dem Flugversuch mit dem großen amerikanischen Zeppelin-Luftschiff (Z.R. III), nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, die Resonanzmethode, sondern die neu gefundene „Abreißmethode" anzuwenden. Die Abreißmethode empfiehlt sich ja nicht bloß durch ihre größere Einfachheit, indem hierbei statt eines Wellenmessers ein einfaches Hitzdrahtamperemeter zur Messung des Antennenstroms gebraucht wird, sondern sie ist auch in meßtechnischer Hinsicht der Resonanzmethode, auch in ihrer verfeinerten Form, prinzipiell überlegen.

Um das einzusehen, müssen wir uns zunächst darüber klar sein, daß die Abhängigkeit der Antennenkapazität von ihrer Konfiguration und Lage als etwas Gegebenes anzusehen ist. Wählt man beispielsweise einen einzelnen, zum Boden stets parallel liegenden Draht als Antenne, so ist seine Kapazität C bestimmt durch seine Länge l, seinen Radius r und die Bodendistanz h. Gegeben ist also auch der partielle Differentialquotient $\frac{\partial C}{\partial h}$ der Funktion $C(l, r, h)$. Diesen Differentialquotienten möchte man bei den elektroaviatischen Messungen möglichst groß haben. Dazu gibt es im ganzen nur 3 Mittel:

1. Man macht r sehr groß, was bei Zeppelin-Luftschiffen ohnehin der Fall ist;
2. man macht h sehr klein, fliegt sehr tief;
3. man macht l sehr groß (indem man etwa zwei oder mehrere Luftschiffe durch Antennendrähte verkoppelt).

Ein Viertes gibt es nicht und es wäre ein Irrtum zu meinen, daß man etwa durch Auffindung einer geeigneten Meßmethode jenen Differentialquotienten vergrößern könnte. Hier nun tritt die Überlegenheit der Abreißmethode zutage. Mit der Vergrößerung von r und l und Verkleinerung von h nämlich wächst die Kapazität und mit dieser die Resonanzbreite nach der bekannten Formel:

$$C_{Res} - C \sim C_{Res}^2.$$

Darin bedeutet C_{Res} den Wert der Kapazität bei Resonanz, C jenen benachbarten Wert, wobei der Stromeffekt auf die Hälfte des Resonanzwertes herabsinkt.

Benutzt man also die Resonanzmethode, so wird wohl durch Vergrößerung der Antennenkapazität der nachzuweisende Effekt $\left(\text{der Differentialquotient } \frac{\partial C}{\partial h}\right)$ vergrößert, zugleich aber die Empfindlichkeit der Meßmethode geschwächt, da die Resonanzkurve sich verflacht.

Für die Abreißmethode besteht kein derartiger schädlicher Zusammenhang zwischen der „Abreißbreite" und der Antennenkapazität, wenigstens nicht innerhalb des untersuchten Intervalls von Antennenlängen, die zwischen 0 und 370 m variierten, sowie bei einer Meßgenauigkeit von 1 cm Kapazitätsänderung. Bei der Abreißmethode kann also der Höheneffekt durch Vergrößerung der Antennenkapazität ohne Verminderung der Meßempfindlichkeit gesteigert werden.

Handelt es sich nur um die Anzeige einer bestimmten (etwa minimalen) Höhenlage, was gegebenenfalls aus Sicherheitsgründen erwünscht sein könnte, so kann an Stelle des Holzdrahtinstruments zur Messung des Antennenstroms ein Glühlämpchen benutzt werden, das beim Passieren der kritischen Bodendistanz aufleuchtet (oder erlischt).

Einige Tage vor der Probefahrt habe ich einen Vorversuch in der Luftschiffhalle gemacht. Das Luftschiff wurde, um es vom Boden zu isolieren, in Schwebe gebracht. Der Sender wurde in der rückwärtigen (fünften) Maschinengondel aufgestellt. Von hier aus wurde die 180 m lange Antenne nach rückwärts aus der Halle geführt und an einer draußen befindlichen Magirusleiter isoliert befestigt. Die Photographien (Fig. 7 u. 8) zeigen die Anordnung, wie sie auch beim Flugversuch benützt wurde. In Fig. 7 sieht man die auf dem Motor befestigte Antennenhaspel und wie die Antenne mit Hilfe von Porzellanisolatoren zwischen den Streben der Pyramide hindurch über den quer fest gebremsten Propeller hinweg ins Freie geführt wird. Man sieht ferner am Ende der Antenne den von Herrn Dr. Wolfgang Klemperer empfohlenen Aluminiumblechtrichter von ca. 30 cm Durchmesser, der zum Spannen und Heben des Antennendrahtes bestimmt war und sich durch sein stabiles Verhalten auf der Fahrt gut bewährte. In Fig. 8 sieht man den improvisierten, hinter dem Kühler aufgebauten Tisch: In der Mitte der Röhrensender, rechts davon ein Weston-Milli-Ampere-

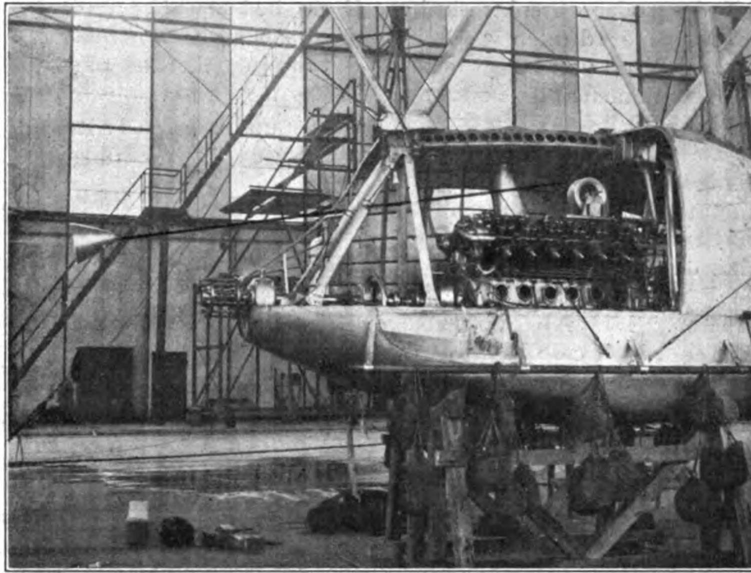


Fig. 7.

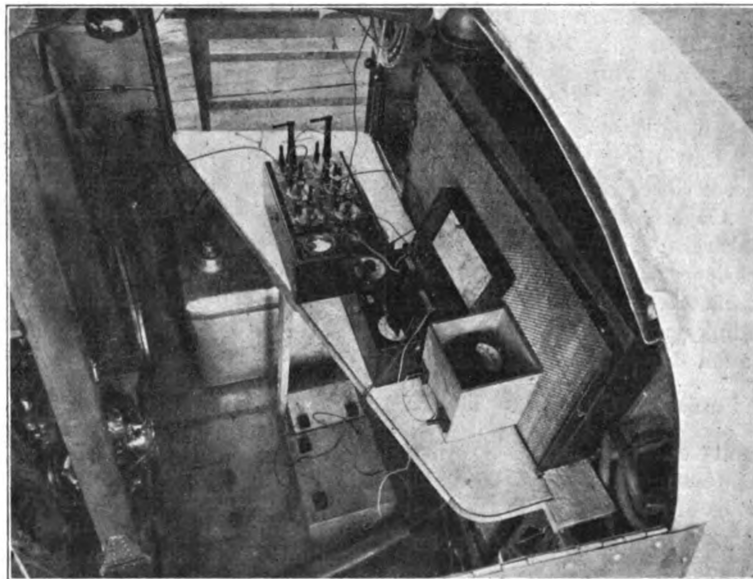


Fig. 8.

meter zur Kontrolle des Anodenstroms, links davon, in einen Kasten eingebaut, die bereits erwähnten 3 Drehkondensatoren und 2 Variometer nebst Weston-Thermo-Galvanometer zur Messung des Antennenstroms. Die Trockenbatterien für den Heiz- und Anodenstrom sieht man am Boden unter dem Tisch.

Um das Experiment vor dem Einwand zu sichern, daß das Abreißen oder Anspringen der Schwingungen durch eine zufällige, stärkere Erschütterung oder eine andere Störung verursacht wurde, habe ich die Konstanten des Röhrensenders so gewählt, daß der Schwingungsvorgang sich nicht in unmittelbarer Nähe eines Instabilitätsgebietes abspielte, sondern in geringer Entfernung davon, wo kleinen Kapazitätsänderungen sehr große, aber reversible Stromänderungen entsprechen, also noch keine Hysteresis auftritt.

Fig. 9 zeigt die benützte Primär-Rückkoppelungsschaltung. Der Stromschlüssel S dient, nach oben gestellt, zur Messung des Sättigungsstroms mit Hilfe des Weston-Milli-Amperemeters. Der von dem Röhrensender zu

Eigenschwingungen erregte offene Schwingungskreis besteht aus der 180 m langen Antenne, die über das Weston-Thermogalvanometer, die Spule L, die 3 parallel geschalteten Kondensatoren und das Selbstinduktionsvariometer mit

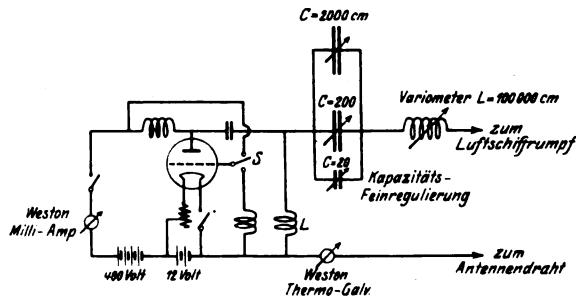


Fig. 9.

dem metallischen Luftschiffrumpf verbunden war.

Die Kapazität der 3 parallel geschalteten Antennenkondensatoren betrug beim Hallenversuch $C = 220 + 100 + 4 = 334$ cm, die Selbstinduktion des Variometers $L = 8000$ cm. Beim Flug, 500 m über der Ostsee, habe ich mit der gleichen Schaltung ein brauchbares, kapazitätsempfindliches, ebenfalls reversibles Schwingungsgebiet bei $C = 1112 + 80 + 6 = 1198$ cm, und bei $L = 8000$ cm gefunden. Der größere Wert von C ist offenbar auf Rechnung der größeren Bodendistanz und der hierdurch verringerten Antennenkapazität zu setzen.

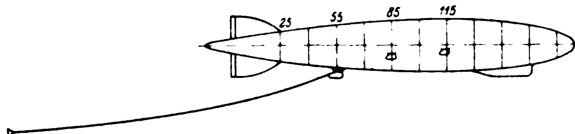


Fig. 10.

Das Flugexperiment fand gelegentlich der großen Deutschlandfahrt des Z. R. III., am Morgen des 2. Reisetages, dem 26. September 1924, zwischen 6 und 7 Uhr früh, über der Ostsee, in der Nähe von Swinemünde statt.

Knapp vor Beginn des Versuchs wurde der Motor der 5. Gondel abgestellt und die Apparate über die Leiter in die Maschinengondel geschafft. Der Transport und Aufbau der Apparate erforderte eine halbe Stunde. In 500 m über Wasser wurde die 180 m lange Antenne ausgegeben. Der Trichter am Antennenende benahm sich ruhig, die Antennenkurve war, infolge der Trichterwirkung, ganz schwach nach unten konvex, wie Fig. 10 erkennen läßt.

Bei dem Versuch hat Herr Ing. Dr. Wolfgang Klemperer als Vertreter des Luftschiffbau Zeppelin mitgewirkt.

Zunächst wurde beobachtet, daß in konstanter Flughöhe die Einstellung des Antennenstromanzeigers hinreichend ruhig war und daß weder die kleinen Bewegungen des Luftschiffs, noch die Vibrationen, welche trotz Abstellung des hinteren Motors fühlbar waren, störten. Die Höhenänderung wurde mit dem Maschinentelegraph bei der Schiffführung bestellt und von dort nach Erreichen quittiert und auf einem, auf 10 m genau zeigenden barometrischen Höhenmesser in der hinteren Gondel selber abgelesen. Das Ergebnis ist in Tabelle II und Fig. 11 enthalten.

Tabelle II.

Höhe über der Ostsee in m	Antennenstrom in Skalenteilen
500	90
400	70
370	60
360	50
350	46
380	60
400	70
430	80
490	90
430	80
390	70
360	50
340	40
370	50
400	60 (?)

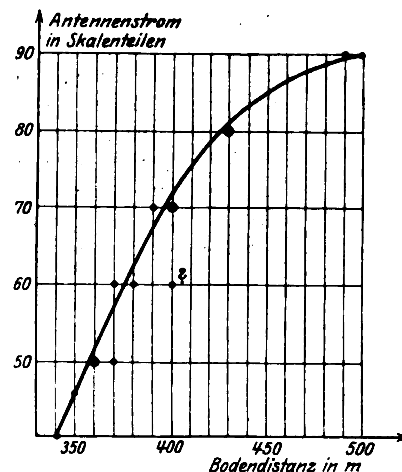


Fig. 11.

Bodendistanzmessung vom Z. R. III über der Ostsee.

Daß tatsächlich die Fahrthöhe und nicht z. B. die Trimmlage des Schiffs oder etwaige Geschwindigkeitsänderungen des Schiffs oder Kurven den Effekt hervorgerufen haben, wurde

durch zeitweiliges Horizontalfahren in verschiedenen Höhenstufen festgestellt.

Das günstige Ergebnis des Versuchs ist wesentlich bedingt durch die außerordentliche Ausdehnung des metallischen Luftschiffrumpfes. Die Kapazität des Luftschiffkörpers gegen Erde ist so groß, daß dagegen die Kapazität des dünnen Antennendrahtes gegen Erde verschwindet. Nach der erwähnten Formel von Sommerfeld und Bechert ist beispielsweise die Kapazität K einer Antenne von dem Radius $\varrho = 1$ mm und der Länge $l = 100$ m

$K = 418$ cm in der Höhe $h = 500$ m
$K = 422$ cm in der Höhe $h = 300$ m.

Für ein Zeppelin-Luftschiff der gleichen Länge $l = 100$ m und dem mittleren Radius $\varrho = 10$ m ist die Kapazität

$K = 1787$ cm in der Höhe $h = 500$ m
$K = 1989$ cm in der Höhe $h = 300$ m.

Die Kapazitätsänderung für das Luftschiff, $\varDelta K = 202$ cm ist also wesentlich größer als die für die Antenne, $\varDelta K = 4$ cm. Da nun, wie bereits erwähnt, bei der Abreißmethode zwischen der Abreißbreite und Kapazität — wenigstens im Gebiet meiner bisherigen Beobachtungen — kein Zusammenhang besteht, so bedeutet die Vergrößerung von $\varDelta K$ einen absoluten Gewinn. Praktisch hat das die Konsequenz, daß man überhaupt auf die Antenne verzichten und statt dessen — als Gegengewicht zum Luftschiffrumpf — eine Spule mit kurzem, nachhängendem, am Ende beschwertem Drahtstück benützen kann. Damit entfällt auch das nicht ganz einfache, mechanische Problem, einen sehr langen Antennendraht (von einigen 100 m) in möglichst horizontaler Lage und unveränderter Form während des Fluges nachzuziehen. Beim Luftschiffkörper ist ja die starre Form von selbst gegeben und die horizontale Lage kann durch Steuerwirkung leicht eingehalten werden. Ein weiterer praktischer Vorteil besteht darin, daß der kurze Gegengewichtsdraht auch von der Bugseite des Luftschiffes, etwa aus der Passagierkajüte ausgelassen werden kann, daß es also nicht nötig ist, den Sender möglichst nahe dem Heck (etwa in der rückwärtigen Maschinengondel) unterzubringen. Der „Durchgriff" des Luftschiffkörpers durch den Gegengewichtsdraht gegen Erde ist ja so groß, daß wegen des Vorhandenseins dieses Drahtes wohl keine Verminderung des Höheneffekts zu befürchten ist.

Zum Schluß erfülle ich die angenehme Pflicht, den Herren Dr. Eckener und Dr. Dürr des Luftschiffbau Zeppelin für die Ermöglichung dieser Versuche und die außerordentliche Förderung zu danken, die sie meinen Bestrebungen von Anbeginn haben zuteil werden lassen. Zu großem Danke bin ich auch Herrn Ing. Taussig (der Generaldirektion der Bundesbahnen in Wien) verpflichtet, der, als Delegierter Deutsch-Österreichs, das Problem der elektroaviatischen Erderforschung vor der ersten „Weltkraftkonferenz" in London zur Sprache gebracht hat[1]).

1) Oskar Taussig, Electro-aeronautic research work (The First World Power Conference, London 1924), vgl. auch „Elektrotechnik und Maschinenbau". Zeitschrift des Elektrotechnischen Vereins in Wien, Heft 46, 1924.

(Eingegangen 28. August 1925.)

Ein neues Fadenelektrometer.

Von Werner Kolhörster.

Zu Messungen der durchdringenden Strahlung hatte ich für meine neuen Strahlungsapparate ein Fadenelektrometer konstruiert[1]), das ohne die bei derartigen Instrumenten notwendige Temperaturkompensation arbeitet. Da es sich auch für andere elektrostatische Messungen seiner Vorzüge und allgemeinen Verwendbarkeit halber als geeignet erwies, so seien hier einige Angaben über die Instrumente[2]) gemacht.

Prinzip: Als Gegenkraft gegen die elektrostatischen Abstoßungskräfte dient allein die Biegungselastizität der feinen Quarzfäden, die die Form vertikal stehender, frei tragender Schlingen haben und deren Enden in einigen Millimetern Abstand voneinander an einem Metallblech befestigt sind, das in den Isolator eingesetzt wird. Entsprechend den Ein- und Zweifadenelektrometern kann man Systeme mit einer oder zwei kongruenten Schlingen verwenden, die von einem Mikroskop mit Okularmikrometer am Scheitel der Schlingen abgelesen werden. Lädt man das System, so tritt keine merkliche Formänderung der Schlingen ein, diese bewegen sich vielmehr in der Horizontalen und erscheinen im Gesichtsfelde der Okularskala als schwarze, vertikale Striche, genau wie bei den anderen Fadenelektrometern. Infolge des geringen Abstandes des Mikroskopobjektives von der anvisierten Stelle, der etwa 20—30 mm beträgt, sind durch Temperaturunterschiede hervorgerufene Änderungen des Objektivabstandes viel zu gering, um von irgend welchem Einfluß auf die Ablesungen zu sein.

1) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Instr. **44**, 33, 1924 u. **44**, 494, 1924.
2) Die Elektrometer werden von der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig angefertigt.

Ausführung: In den Figuren Nr. 1—3 sind Außen- und Innenansicht der Instrumente wiedergegeben, letztere in natürlicher Größe. Die Abmessungen sind klein; sie betragen etwa $4 \times 5,5 \times 6$ cm, mit Mikroskop $4 \times 5,5 \times 23$ cm. Man erkennt das von durchsichtigen Bernsteinisolatoren gehaltene Fadensystem und die gleichfalls mit Bernstein isolierten, schwenkbaren Schneiden. Diese sind zwar bei Verwendung als Zweifadeninstrument nicht notwendig, sie werden aber ganz allgemein eingebaut, weil dadurch die Möglichkeit besteht, ein und dasselbe Instrument durch Auswechseln des Systems als Ein- oder Zweifadenelektrometer zu verwenden

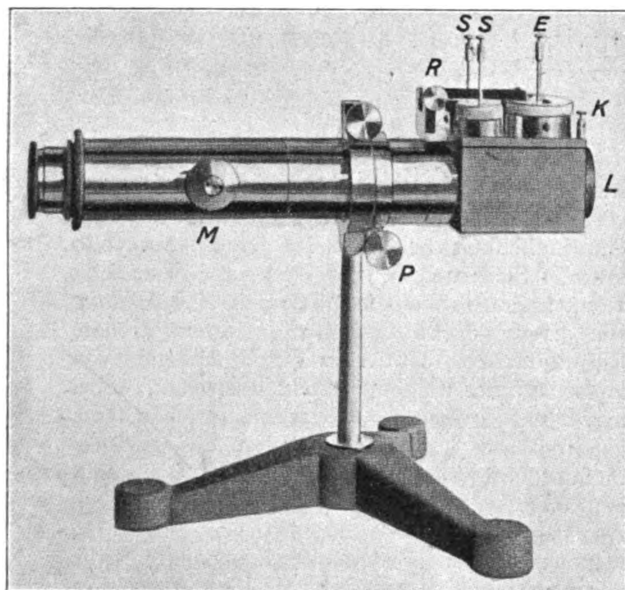


Fig. 1.

und bei letzterem Meßbereich und Voltempfindlichkeit durch besondere Schaltung oder Hilfsladung zu verändern. Eine feinere Änderung läßt sich durch Verschwenken der Schneiden erzielen, die um die längere Rechteckseite drehbar, mehr oder weniger den Fäden genähert werden können. Jedoch sind die Schneiden derartig angebracht, daß die Fäden sie nie zu berühren vermögen, so daß das lästige Kleben der Fäden bei Überladung vollständig vermieden wird und die Elektrometer sehr hohe Überspannungen vertragen, ohne Schaden zu nehmen. Voltempfindlichkeit und Meßbereich, die in erster Linie von der Dicke und Form der Fäden abhängig sind, können also durch besondere Schaltung und Hilfsladung noch beträchtlich geändert werden. Das ist natürlich für die Verwendbarkeit der Instrumente ebenso von Bedeutung wie die kleine Kapazität, die unter 2 cm liegt, wobei noch der größte Teil auf die Zuleitungen entfällt; denn das Fadensystem mit Träger allein hat nur etwa 0,2 cm

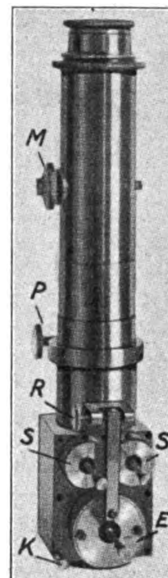


Fig. 2.

Kapazität. Das hat den Vorteil, daß man bei Strommessungen mit verhältnismäßig geringer Voltempfindlichkeit auskommen kann, was das Arbeiten ungemein erleichtert. Ebenso wird dadurch die Transportfähigkeit der Elektrometer, welche allein schon durch die Form der Fäden gewährleistet wird, noch erhöht ohne daß irgendwelche Arretierungen nötig wären. Die Isolierungsfähigkeit des Instrumentes ist dank dem kleinem Luftvolumen des Gehäuses von ungefähr 50 ccm recht gut, zumal auch die

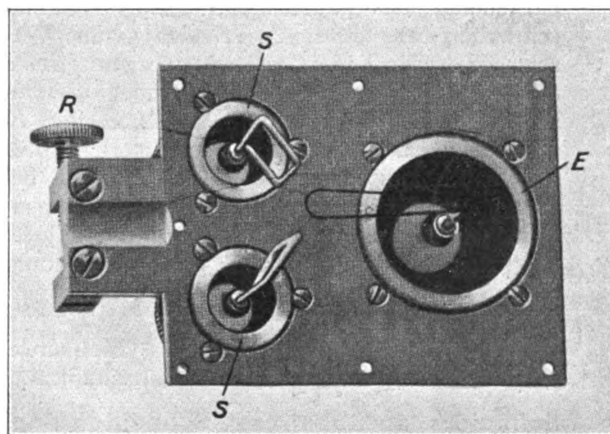


Fig. 3.

Elektrizitätsverluste über den Isolator durch Verwendung von Bernstein soweit als irgend möglich herabgesetzt sind. In den beigefügten Figuren 1 (Seitenansicht), 2 (Aufsicht) und 3 (Innensicht) bezeichnen: *M* die Scharf-

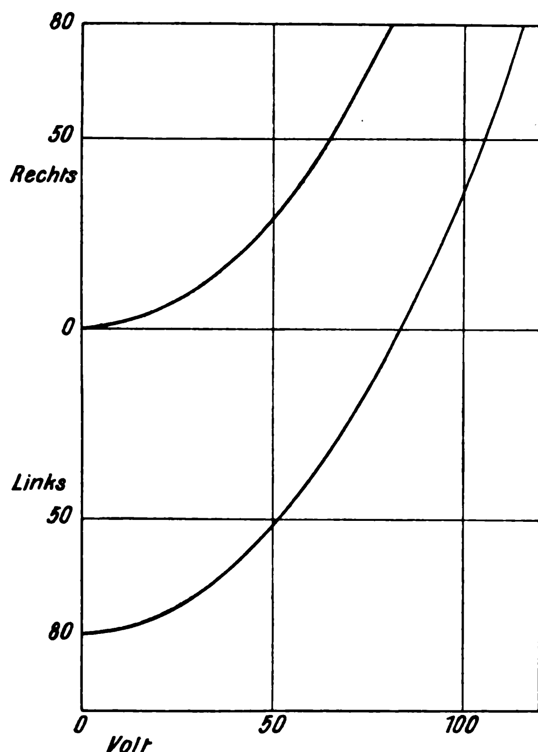


Fig. 4.

einstellung des Mikroskops, *P* die Klemmschraube für letzteres; *R* dient zum Verschwenken der Fäden, um sie symmetrisch zur Skala einzustellen, *S* sind die beiden Klemmschrauben für die Hilfskonduktoren, *E* und *K* für Fäden- und Erdanschluß. Innerhalb des kurzen Rohrstutzens *L* an der Rückwand befindet sich das Beleuchtungsfenster; im Innenrand von *L* kann ein Sprengring mit Spiegel eingesetzt werden, während zur Beleuchtung mit künstlicher Lichtquelle über *L* eine Kapsel mit niedervoltigem Glühlämpchen geschraubt wird. Zum Registrieren bei nicht zu schnellem Ablauf des Registrierstreifens genügen 2—4 Voltlampen, zu Projektionszwecken für objektive Ablesung Nitra oder kleine Bogenlampen, wobei die Optik eine Vergrößerung bis auf 2 m Bilddurchmesser gestattet.

Ergebnisse von Volteichungen mit solchen Ein- und Zweifadeninstrumenten sind in den Figuren Nr. 4 und Nr. 5 dargestellt. In idio-

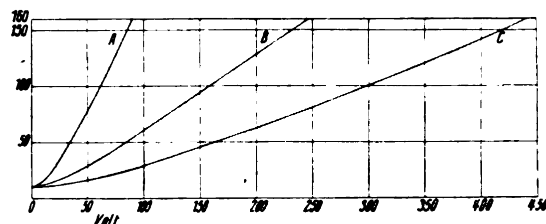


Fig. 5.

statischer Schaltung (Faden mit einer Schneide verbunden, die andere geerdet) beträgt die Voltempfindlichkeit bei dem Instrument Nr. 5040 etwa 1 Skalenteil = 0,57 Volt die Kapazität 1,62 cm, so daß einem Skalenteil eine Ladung von $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ elst. Einheiten entspricht. Höhere Empfindlichkeit läßt sich durch Anlegen von Hilfsspannung an die Schneiden erzielen, wobei man etwa 1 Skalenteil = 0,01 Volt erreichen kann.

In Figur 5 sind Eichkurven des Elektrometers Nr. 5038 wiedergegeben. Die Voltempfindlichkeit dieses Instrumentes bewegt sich zwischen 1 Skalenteil ungefähr 0,5—2,7 Volt, je nachdem man Fäden oder Schneiden an die zu messende Spannung legt. Übersteigen die Potentiale den eigentlichen Meßbereich, so lassen sie sich dennoch bequem in der Weise messen, daß man die Spannung an die Schneiden legt und dem Fadenpaar eine passende Hilfsladung erteilt, wie folgende Übersicht zeigt, die sich auf das Zweifadenelektrometer Nr. 5037 bezieht.

Fäden an Spannung, Schneiden geerdet:

Meßbereich:	0—100 Volt
Empfindlichkeit:	1 Skt = 0,3 „

Schneiden an Spannung, Schneiden den Fäden bis zum Anschlag genähert:

	Fäden geerdet	Fäden an 76 Volt	Fäden an 150 Volt
Meßbereich:	60—220 Volt	120—380 „	300—700 „
Empfindlichkeit:	1 Skt = 0,9 „	1 Skt = 0,9 „	1 Skt = 1,1 „

Schneiden an Spannung, Schneiden von den Fäden bis zum Anschlag entfernt:

	Fäden geerdet	Fäden an 76 Volt	Fäden an 150 Volt
Meßbereich:	100—330 Volt	300—700 „	500—900 „
Empfindlichkeit:	1 Skt = 1,3 „	1 Skt = 2,2 „	1 Skt = 2,6 „

Durch ein und dasselbe Instrument lassen sich also Spannungen von 0—900 Volt mit verschiedener Empfindlichkeit messen; zur Erzeugung der Hilfsspannung sind am bequemsten und billigsten käufliche Anodenbatterien zu verwenden. Ersetzt man das Zweifaden- durch ein Einfadensystem, so beherrscht man also einen Meßbereich von rund 0,01—1000 Volt mit einem Elektrometer.

Zusammenfassend wäre zu sagen, daß die Instrumente durch kleine Abmessungen, weiten Meßbereich und hohe Stromempfindlichkeit sowie Unabhängigkeit von äußeren Einflüssen sich auszeichnen. Letzteres macht sie für Arbeiten außerhalb des Laboratoriums unter schwierigen Verhältnissen und für luftelektrische Beobachtungen besonders geeignet.

Die Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig hat die hier abgebildeten Instrumente nach einer Laboratoriumskonstruktion von Dr. Berg und mir ausgeführt.

(Eingegangen 29. August 1925.)

Bemerkung über die Reflexion von Röntgenstrahlen an Bromkaliumkristallen.

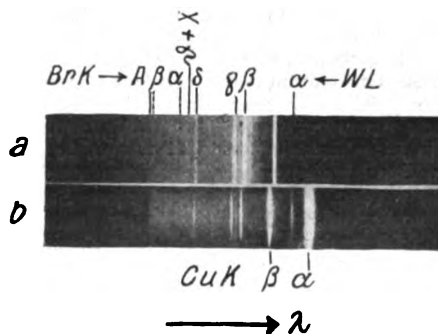
Von Helmuth Kulenkampff.

Vor einigen Jahren haben Duane und seine Mitarbeiter über Spektraluntersuchungen berichtet, bei denen sie als reflektierenden Spektrometerkristall verschiedene Alkalihalogenkristalle verwendeten; es zeigte sich, daß in dem iontometrisch aufgenommenen Röntgenspektrum die Linien der K-Serie des Halogenatoms auftraten. Sie haben seitdem in einer großen Zahl von Arbeiten[1]) diese Erscheinung eingehend untersucht und Spektralkurven mitgeteilt, in denen die K-Linien auch in höheren Reflexionsordnungen noch deutlich hervortreten. Es überrascht deshalb, daß Armstrong, Duane und Havighurst[2]) in einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung feststellen mußten, daß besonders gute KJ- und CsJ-Kristalle ein vollkommen normales Spektrum geben, wie es, unter Berücksichtigung der selektiven Absorptionseigenschaften der Kristalle, zu erwarten ist. Die mit dem Ionisationsspektrometer ausgemessene Kurve zeigt keinerlei Andeutung der Jodlinien.

Bei photographischen Aufnahmen des Spektrums mit Bromkalium nach der Drehkristallmethode erhielt B. Walter[3]) ebenfalls ein negatives Resultat; G. Mie, der glaubte, an anderen Kristallen eine solche selektive Reflexion gefunden zu haben, konnte dies später auf nicht beachtete Wolframlinien und Verwachsungen im Kristall zurückführen[1]). Ähnlich suchen jetzt auch Duane und seine Mitarbeiter ihre früheren Resultate damit zu erklären, daß die damals benutzten Kristalle nicht gleichmäßig gebaut waren. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie dadurch so scharf ausgeprägte Linien richtiger Wellenlänge vorgetäuscht werden können.

In Anbetracht der Tatsache, daß die Frage des Auftretens oder Nichtauftretens dieser selektiven Reflexionen so ungemein wichtig ist für unsere Vorstellungen über das Wesen der Fluoreszenzstrahlung, glaube ich noch kurz über Versuche berichten zu dürfen, die ich schon vor längerer Zeit — im Frühjahr 1924 — ausgeführt habe. Ich untersuchte mit einem Bromkaliumkristall photographisch das Spektrum einer Glühkathodenröhre mit Kupferantikathode; es war beabsichtigt, das gleiche mit einem Ionisationsspektrometer auszuführen. Die hierfür erwünschten größeren KBr-Kristalle konnte ich zunächst nicht erhalten, und teils aus diesem, teils aus anderen Gründen habe ich die Untersuchung nicht fortgeführt. Nun scheint es nach der letzten Arbeit von Duane und seinen Mitarbeitern, daß gerade der Umstand, daß ich nur sehr kleine Kristalle benutzte, günstig war für eine einwandfreie Untersuchung; die verwendeten Kristalle waren aus einem größeren Vorrat gewöhnlichen Bromkaliums sorgfältig ausgesucht.

Zwei der erhaltenen Aufnahmen sind in der beigefügten Figur wiedergegeben; die eine, mit



a = Schneidenmethode, b = Drehkristallmethode.

Drehkristall, bestätigt die Resultate von Walter, auch hinsichtlich des starken Intensitätsabfalls jenseits der Bromabsorptionsgrenze A, welche die erhöhte Plattenempfindlichkeit für diesen Spektralbereich bei weitem überkompensiert.

1) Proc. Nat. Acad. Amer. 1922, 1923, 1924.
2) ebenda 11, 218, 1925.
3) Zeitschr. f. Phys. 20, 257, 1923.

1) Zeitschr. f. Phys. 15, 56 und 18, 105, 1923.

Die zweite Aufnahme wurde mit dem gleichen Kristall und annähernd gleich großer Dispersion nach der Seemannschen Schneidenmethode hergestellt. Bei der Anwendung gerade dieser Methode ließ ich mich von Überlegungen leiten, wie sie Kossel[1]) formuliert hat, daß nämlich die Bromlinien möglicherweise unter einem gegen die Kristalloberfläche festen Winkel reflektiert werden. Sie müßten dann, im Gegensatz zur Drehkristallaufnahme, bei der Schneidenmethode erscheinen, da hier Kristall und photographische Platte gleichzeitig gedreht werden.

Die Aufnahme erweist sich in allen wesentlichen Punkten als identisch mit der Drehkristallaufnahme; daß die Linien etwas unschärfer sind, rührt daher, daß ich nur eine roh improvisierte Anordnung benutzte. Die Expositionszeit war zweifellos ausreichend, wie sich aus dem Auftreten selbst sehr schwacher Linien der L-Serie des Wolframs ergibt, welches selbst nur als Verunreinigung auf der Antikathode vorhanden ist. Die WL_α-, sowie Cu K_α-Linien lagen übrigens außerhalb des Drehbereiches, so daß sie, relativ schwach, nur auf der Drehkristallaufnahme erscheinen. Mit Hilfe der Wolframlinien ist die zu erwartende Lage der Bromlinien sehr genau angebbar; aber gerade an den fraglichen Stellen sind sicher keine Linien vorhanden, während die der Br K_α-Linie ($\lambda = 1038$ X.E.) unmittelbar benachbarten sehr schwachen Wolframlinien L_ϑ (1072) und L_χ (1060) jedenfalls auf der Originalplatte noch zu erkennen sind. Ich möchte übrigens bemerken, daß nach meinen sonstigen Erfahrungen eine Linie etwa von der Stärke WL_δ bei Messung mittels Ionisationskammer relativ zum kontinuierlichen Untergrund kaum noch feststellbar sein dürfte; die photographische Methode ist in dieser Hinsicht erheblich überlegen.

Den von Walter und jetzt von Duane festgestellten Tatsachen können wir also als Ergänzung die weitere hinzufügen, daß auch mit der Schneidenmethode eine selektive Reflexion von merklicher Intensität nicht auffindbar ist.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, 21. August 1925.

(Eingegangen 29. August 1925.)

1) Zeitschr. f. Phys. **23**, 278, 1924; man vergleiche dazu auch die ähnlichen Vorstellungen von W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 175, 1925.

BESPRECHUNGEN.

E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. 8°. XII und 213 S. mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. Berlin, Julius Springer. 1925. Geb. M. 15.90.

Die Atomphysik hat seit den ersten Arbeiten von Niels Bohr einen solchen Umfang angenommen, daß es selbst dem auf diesem Gebiet arbeitenden Forscher kaum mehr möglich ist, die gesamte, in den Zeitschriften der ganzen Welt zerstreute Literatur zu überblicken. Hier soll nun die von M. Born und J. Franck herausgegebene Sammlung „Struktur der Materie in Einzeldarstellungen" eingreifen, in der eng begrenzte Spezialgebiete von Fachleuten erschöpfend dargestellt werden. Als erster Band dieser Sammlung erschien vorliegende Monographie über Zeemaneffekt und Multiplettstruktur. Gerade der Zeemaneffekt zeigt, welch enges Zusammenarbeiten von Theorie und Experiment zur Erreichung eines Fortschritts erforderlich ist und so ist es kein Zufall, daß dieses Gebiet gemeinsam von einem theoretischen und experimentellen Forscher behandelt wird. Das Buch beginnt zweckmäßigerweise mit der Theorie und bringt zunächst die klassische und die quantentheoretische Theorie des normalen Zeemaneffekts. Darauf wird der empirische Befund beim anomalen Effekt und dessen Auflösung in Term- statt Linienaufspaltungen behandelt, worauf die Systematik der Termmultiplizitäten entwickelt wird. Für die Termbezeichnung, bei der bekanntlich heute große Anarchie herrscht, wird eine Symbolik gewählt, bei der die Multiplizität r des Systems, zu dem der Term gehört, als oberer, die Quantenzahlen k und j als untere Indizes an die wahre Hauptquantenzahl gehängt werden (in einem Triplettsystem wird z. B. der Term np_3 durch $n^3{}_{20}$ dargestellt). Diese Bezeichnung steht der neuerdings von Saunders vorgeschlagenen, bei welcher der obige Term n^3P_0 lauten würde, an Prägnanz und Erhaltung des brauchbaren Alten erheblich nach, doch ist dies schließlich Geschmackssache. Im übrigen werden die Terme aber nicht durch die Quantenzahlen j und k, sondern durch die von diesen um die Größe $\pm\ 1/2$ verschiedenen J, K, R gekennzeichnet, in welchen dann die Formel für die anomale Termaufspaltung die schöne, von Landé entdeckte Form annimmt. Diese Zahlen werden dann modellmäßig als die Impulsmomente des ganzen Atoms (J), des Leuchtelektrons (K) und des Rumpfes (R) gedeutet. Zum Schluß dieses Abschnitts wird eine Theorie der Multipletts höherer Stufe, wie sie beim Neon auftreten, entwickelt. Es folgt eine Darstellung des Paschen-Back-Verwandlungseffekts und des Zusammenhangs zwischen anomalen Zeemaneffekt und andern Erscheinungen des Atommagnetismus. Der letzte Abschnitt des theoretischen Teils behandelt den merkwürdigen Dualismus, der die optischen Dubletts einerseits relativistischen, andererseits magnetischen Ursprungs erscheinen läßt. Die zweite Hälfte des Buchs bringt die experimentellen Grundlagen der erreichten Forschungsergebnisse. In breiter Form werden die Lichtquellen und ihre Eigenschaften, die Erzeugung und Ausmessung der Magnetfelder sowie die berühmte Tübinger Gitteraufstellung beschrieben. Für die ausführliche Mitteilung vieler Details wird den Verff. jeder, der selbst auf diesem Gebiet praktisch arbeitet, dank-

bar sein. Im letzten Abschnitt wird die praktische Auswertung der Zeemantypen behandelt, die dabei, z. B. infolge beginnenden Verwandlungseffekts, auftretenden Schwierigkeiten und ihre Überwindung werden ausführlich erörtert. Das Buch schließt mit einer Tabelle der erforschten Aufspaltungsbilder. Ein besondere Zierde sind zwei in Bromsilber ausgeführte prachtvolle Tafeln mit Vergrößerungen von Tübinger Originalaufnahmen. — Da das Buch nicht als Lehrbuch für den Anfänger bestimmt ist, hätte im ersten Teil etwas mehr auf die Einwände gegen die vorgetragene Theorie eingegangen werden können, z. B. auf die Einwände von G. Wentzel gegen die Theorie der Multipletts höherer Stufe, sowie auf das große von P. Weiß vorgebrachte magnetochemische Material, das sich nun einmal auch bei Einführung der Richtungsquantelung und der g-Faktoren nicht restlos durch Bohrsche Magnetonen erklären läßt. Joos.

O. Knoblauch, E. Raisch, H. Hausen, Tabellen und Diagramme für Wasserdampf, berechnet aus der spezifischen Wärme. gr. 8⁰. 32 S., mit 4 Abbildungen u. 3 Diagrammtafeln. München u. Berlin, R. Oldenbourg. 1923. M. 2.40.

Die neuesten Münchener Bestimmungen der spezifischen Wärme des Wasserdampfes werden zur Aufstellung einer Zustandsgleichung benutzt, indem die bekannte Gleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

zweimal nach T integriert wird. Dabei wird für c_p eine die genannten Bestimmungen genügend wiedergebende empirische Funktion von T und p benutzt, die auch für den kritischen Punkt den richtigen Wert ergibt (hingegen gibt sie nicht den theoretischen Grenzwert für $T = 0$). Die erste Integrationskonstante wird so bestimmt, daß für $T = \infty$ das Idealgasgesetz gilt. Dies ist theoretisch nicht richtig; jedoch wird der hierbei auftretende Fehler durch die zweite empirisch bestimmte Integrationskonstante für die praktische Auswertung von v wieder ausgeglichen.

Aus der empirischen Beziehung für c_p und der gewonnenen (nach obigem aber nicht einwandfreien) Zustandsgleichung werden dann die Entropie und der Wärmeinhalt berechnet und es werden darnach ausführliche Dampftabellen zwischen 0⁰ und 275⁰ C und 0,02 und 60 kg/cm² gegeben. Die Kontrollberechnungen mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung sowie mittels des empirischen Materials zeigen gute Übereinstimmung. Außer zur Aufstellung dieser Tabellen sind die abgeleiteten Gleichungen zur Konstruktion folgender Diagramme benutzt worden: 1. c_p, t, p-, 2. i, s- und 3. i, p-Diagramm, welche durch ihre Übersichtlichkeit und ihren großen Maßstab zur praktischen Anwendung sehr geeignet scheinen. L. Schames.

F. Bürk, Entropie des Wasserdampfes in elementarer Ableitung. 8⁰. 47 S. Mit 11 Fig. u. 4 Abb. Leipzig, O. Spamer. 1924. Geb. M. 2.60.

Verf. versucht den Entropiebegriff elementar abzuleiten und gibt im Anschluß daran Tabellen für gesättigten Wasserdampf teils nach Mollier, teils nach Knoblauch, Raisch, Hausen (vgl. voranstehendes Ref.). Außerdem gibt er eine Tabelle für überhitzten Dampf nach einer empirischen Formel von Zeuner. L. Schames.

A. Brill, Vorlesungen über ebene algebraische Kurven und algebraische Funktionen. 4⁰. X u. 340 S. Mit 126 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. M. 17.50, geb. M. 20.—.

Brill ist Klassiker auf dem in diesem Buche behandelten Gebiete, und der Name des Verfassers ist für den Mathematiker schon Bürge, daß etwas Ausgezeichnetes und Erlesenes geboten wird. Eine solche klare, streng durchgeführte und doch elementar gehaltene Darstellung der Theorie war geradezu ein Bedürfnis. Für den Physiker hat das genaue Eingehen auf die gestaltlichen Eigenschaften der algebraischen Kurven besonderes Interesse. Wie Brill im Vorwort selbst betont, nähert er sich hier wieder den ersten Entdeckern auf diesem Gebiete, nämlich Descartes, Newton, Cramer und Euler, die ihr Augenmerk auf die für die Gestalt der Kurve wichtigen Näherungskurven an den singulären Stellen und die ins Unendliche sich erstreckenden Zweige richteten. Brill geht in dem ersten Teil, der dem allgemeinen Verlauf der algebraischen Kurven gewidmet ist, auch auf das für praktisches Kurvenzeichnen wichtige, von Reuschle 1886 eingeführte, von Reuschle „Signierungsprinzip“, von Brill besser „Gebietseinteilung“ durch Binomialzerlegung benannte Verfahren ein, das erlaubt, auf elementare Weise die Gebiete rasch zu bestimmen, in denen allein die Kurve verlaufen kann, wodurch man einen guten Überblick über den ungefähren Verlauf erhält. An zahlreichen Beispielen wird darüber hinaus die Diskussion der gestaltlichen Verhältnisse entwickelt. Der zweite Teil entwickelt die Theorie der algebraischen Funktionen und untersucht speziell das Verhalten der Kurven in der Umgebung eines singulären Punktes. Der dritte Teil beginnt mit der Theorie der Resultanten, um die Multiplizität des Schnittpunktes zweier Kurven bestimmen zu können. Dann werden die Plückerschen Formeln entwickelt und es wird eine kurze Einführung in die Invariantentheorie mit Anwendung auf die Kurven dritter Ordnung gegeben. Im vierten und letzten Teil werden die mit birationalen Transformationen zusammenhängenden Eigenschaften der Kurven entwickelt und im Anschluß an den Noetherschen Fundamentalsatz die Punktgruppen auf einer Kurve untersucht.

Es ist zu wünschen und wohl auch zu hoffen, daß das schöne Buch dazu beitragen wird, daß die Theorie der algebraischen Kurven wieder mehr, wie in den letzten Jahren, überall in Vorlesungen behandelt wird. Hilb.

K. Becker u. F. Ebert, Metallröntgenröhren. (Sammlung Vieweg Heft 75.) 8⁰. IV u. 62 S. Mit 34 Abb. Braunschweig, Vieweg. 1925. M. 3.60.

Die bei knapper Fassung recht inhaltreiche Schrift beabsichtigt in der Hauptsache die wichtigsten Punkte anzugeben, auf welche bei Einrichtung eines Röntgenlaboratoriums für physikalische und chemische, weniger technische Zwecke zu achten ist.

Die kurze Einleitung allgemeiner Art setzt vor allem die Vorzüge der Metallröntgenröhren für die genannten Zwecke ins rechte Licht. Der Hauptteil des Werkchens behandelt die für Anlage und Betrieb notwendigen Gesichtspunkte, wobei besonders die ausführliche Besprechung der verschiedenen Entwicklungsformen von Metallröhren, eine ausführliche Tabelle über die Leistungsfähigkeit verschiedener Pumpen und, was stets besonders zu schätzen ist, ein Abschnitt

„Kunstgriffe" hervorgehoben sei. Die Schrift schließt mit je einem Kapitel über „optimale Ausnutzung der Röntgenstrahlintensität" und „Schutzmaßnahmen".

Das Büchlein kann allen, die mit Röntgenröhren überhaupt zu arbeiten haben, zum Studium empfohlen werden. E. Nies.

M. C. Neuburger, Kristallbau und Röntgenstrahlen. (Sonderausgabe a. d. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, hrsg. von Herz, Breslau, Bd. 27.) 8°. 110 S. m. 10 Abb. Stuttgart, F. Enke. 1924. M. 4.—.

Trotzdem über diesen Gegenstand bereits das ausgezeichnete Buch von P. P. Ewald vorliegt, ist die Herausgabe dieses Werkes begrüßenswert. Denn während sich Ewald die Darstellung der Forschungsmethode zur Hauptaufgabe gestellt hat, hat Neuburger von dem von Ewald behandelten Stoff nur die Ergebnisse der Strukturforschung als Gegenstand seiner Schrift gewählt und kann, da das Ewaldsche Werk bereits ein Jahr weiter zurückliegt, hierin allerlei Neues bieten. Außerdem ist eine wohlfeile und kurzgefaßte Darstellung des Gegenstands angesichts seiner Wichtigkeit gewiß in weiteren Kreisen erwünscht.

Nach einer kurzen Einleitung über die verschiedenen Verfahren der Röntgenspektroskopie wird die Auswertung der Laue- und Debye-Scherrer-Photogramme behandelt. Der Hauptteil der Schrift ist den Ergebnissen der Strukturforschung und der Gittertheorie der Kristalle gewidmet, unter mehr oder weniger ausführlichem Eingehen auf die Probleme der Mischkristalle, der Faserstruktur, der Gitterenergien, der Valenz- und Koordinationslehre. Eine Abschweifung vom eigentlichen Gegenstand bildet die Darstellung der Röntgenspektren und der Bohrschen Atomtheorie. Die Literatur ist bis April 1924 berücksichtigt und verzeichnet. E. Nies.

A. Wigand, Luftelektrische Untersuchungen bei Flugzeugaufstiegen. Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie. Band 18, Heft 5. 8°. 52 S. mit 11 Fig. Berlin W 35, Verlagsbuchhandlung Gebr. Borntraeger. 1925. M. 4.50.

Wigand erörtert in diesem Büchlein die Bedingungen und Vorzüge luftelektrischer Messungen im Flugzeuge. — Zur Messung zeitlicher Mittelwerte des Ionengehaltes wird der Ebertsche Ionenzähler den Versuchsbedingungen im Flugzeug angepaßt und erprobt. — Ein brauchbares Verfahren zur Messung elektrischer Spannungen vom Flugzeug aus wird entwickelt, ein passender radioaktiver Kollektor beschrieben. Infolge der positiven Selbstaufladung des Motors läßt sich das luftelektrische Spannungsgefälle nicht ungestört messen. — Für technische Zwecke — Zündungsgefahr von Luftschiffen — läßt sich diese Aufladung genügend beseitigen. — Zur absoluten direkten Messung des Radium-Emanationsgehaltes der Luft wird eine Kondensationsmethode ausgebildet, erprobt und der Beweis erbracht, daß die Radium-Emanation aus dem Erdboden stammt. Karl Bergwitz.

H. Neumann, Heinrich Wilhelm Dove. Eine Naturforscher-Biographie. 8°. 88 S. Mit 8 Abb. u. 5 Faksim. H. Krumbhaar, Liegnitz. 1925. M. 2.50.

Eine mit vieler Liebe zusammengestellte Biographie Doves, dessen Verdienste um die Begründung der Klimakunde heute allgemein anerkannt sind, während seine Ansichten über Luftbewegung sehr verschieden beurteilt, seine rein physikalischen Arbeiten (112 Schriften gegenüber 264 meteorologischen), vornehmlich aus dem Gebiete der Optik, kaum noch erwähnt werden. Lehrreiche Einblicke in die engen Verhältnisse, unter denen vor achtzig Jahren wissenschaftlich gearbeitet werden mußte, in den darauffolgenden Aufschwung der Berliner Universität und Akademie, die etwa bis in die siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts verfolgt werden; vor allem aber ein recht lebendiger, wenn auch enger Ausschnitt aus dem Kreis hervorragender Wissenschaftler, mit denen Doves regsamer vielseitiger Geist in Berührung kam. Wilhelm Schmidt.

H. Greinacher, Über die Konstitution der Elektrizität. gr. 8°. 23 S. Bern, Paul Haupt, Akademische Buchhandlung. 1925. M. —.80.

In dieser an der Universität in Bern gehaltenen Antrittsvorlesung gibt uns Greinacher in kurzen Umrissen den heutigen Stand unserer Kenntnisse von Gestalt und Eigenschaften der Elektronen.

Er beschreibt die von der Materie losgelöste Elektrizität der Kathodenstrahlen, erörtert die Bestimmung von Ladung und Masse freier Elektronen, deutet kurz an, wie die räumlichen Dimensionen des Elektrons ermittelt werden könnten, gibt einen Umriß unserer heutigen Auffassung des Elektrons als Baustein der Materie und endigt mit der Erörterung unserer dualistischen Auffassung der Elektrizität und der Eigenschaften des Protons. Otto Klemperer.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Wien Dr. Artur Wagner für Physik der Erde.

Ernannt: Ing. cand. polyt. Max Müller vom Chemischen Laboratorium der Polytechnischen Schule in Kopenhagen zum Professor der Chemie an der Universität Bangkok, der Privatdozent für Physik der Erde an der Universität Wien Dr. Artur Wagner zum a. o. Professor, der Dozent für Chemie an der Capetown University Dr. William Francis Barker zum Professor der anorganischen und organischen Chemie am Rhodes University College Grahamstown (Südafrika).

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Reinhold v. Lilienthal.

Gestorben: Der ord. Professor für Geodäsie und Astronomie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Ernst v. Hammer, Geh. Studienrat Professor Dr. Friedrich Poske, Herausgeber der Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht, der frühere ord. Professor für Experimentalphysik an der Akademie in Posen, zuletzt Physiker der Urania in Berlin, Geh. Regierungsrat Dr. Paul Spies, der frühere Dekan der Fakultät für Chemie an der Columbia Universität in New York Dr. Charles F. Chandler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 19. 1. Oktober 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 21 am 10. Oktober 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Stromverdrängung (des Skineffekts).

Von H. Busch.

1. Kürzlich habe ich eine Methode angegeben[1]), die die bekannte Erscheinung der Stromverdrängung (Hautwirkung oder Skineffekt) bei einem wechselstromdurchflossenen Leiter dadurch zu verfolgen gestattet, daß die Stromverteilung über den Leiterquerschnitt mittels Sonden nach Größe und Phase gemessen wird. Diese Methode, die mit dem komplexen Kompensator arbeitet, ist als Nullmethode zur Demonstration vor einem größeren Kreise nicht sehr geeignet; hierfür wäre vielmehr eine die Amplitude und Phase der Stromdichte direkt anzeigende Anordnung erwünscht. Man kann die Methode aber leicht in dieser Richtung abändern, wenn man den Umstand benutzt, daß bei Eisenzylindern von etwa 2 cm Durchmesser der Skineffekt bereits bei sehr langsamen Schwingungen von $^1/_2$ bis 1 Periode pro Sekunde, die mit dem Auge verfolgbar sind, sehr merklich wird. Denn maßgebend für die Stärke des Effektes, d. h. das Verhältnis der Stromdichte in der Achse und in unmittelbarer Nähe des Zylindermantels und ihre Phasenverschiebung, ist die Größe

1) H. Busch, diese Zeitschr. **26**, 509, 1925.

$$r m = r \sqrt{\frac{4 \pi \mu \omega}{\sigma}},$$

worin

r den Zylinderradius,
$\omega = 2 \pi \nu$ die Kreisfrequenz,
μ die magnetische Permeabilität,
σ den spezifischen Widerstand (in C.G.S.-Einh.)

bedeuten. Mit

$r = 1$ cm,
$\omega = 2\pi$ ($\nu = 1$ Periode pro Sekunde),
$\sigma = 10000$,
$\mu = 1000$

erhält man für rm ungefähr den Wert 2,8, und das entspricht nach der bekannten Theorie[1]) bereits einem Verhältnis des Betrages der Stromdichten von ungefähr 1,8 und einer Phasenverschiebung von ungefähr $^1/_4$ Periode; bei einem Zylinderradius von 1,4 cm erhält man schon bei $^1/_2$ Periode pro Sekunde die gleichen Werte.

Bei diesen langsamen Schwingungen kann man die Sondenspannung mit einem gewöhnlichen Galvanometer messen, dessen Zeiger (bzw. Lichtzeiger) den Schwingungen folgt; durch Verwendung zweier gleicher Galvanometer, von denen eines mit einer am Zylinderumfang, das andere mit einer im Drahtinnern angebrachten Sonde

1) Siehe z. B. die Kurven Fig. 4—6 bei H. Busch, l. c.

verbunden ist, läßt sich einerseits die Phasenverschiebung zwischen den inneren und äußeren Stromfäden demonstrieren, anderseits die Frequenzabhängigkeit der Galvanometerempfindlichkeit, die hier wegen der im Vergleich zur Schwingungsdauer des Wechselstromes großen Eigenschwingungsdauer des Galvanometers beträchtlich ist, ausschalten. Dabei ist es nicht nötig, daß der Ausschlag der Galvanometer in Phase mit dem Strom bzw. der Spannung ist, sondern es kommt nur darauf an, daß die Phasenverschiebung zwischen Ausschlag und Strom bei beiden Galvanometern genau gleich groß ist; dies wird dadurch erreicht, daß man die Galvanometer sehr stark dämpft (kriechende Einstellung), so daß von den drei auf das

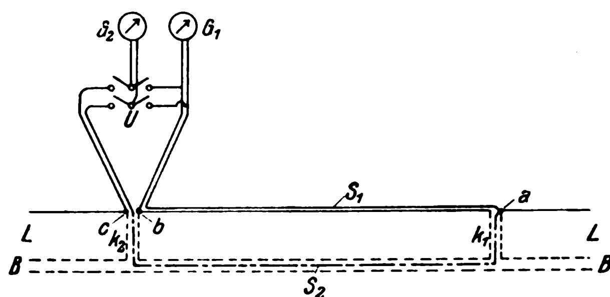


Fig. 1.

schwingende System wirkenden Kräften in der Hauptsache nur die Reibungskraft wirksam ist; dann ist bekanntlich die Phasenverschiebung zwischen Ausschlag und Strom nahe gleich $\frac{\pi}{2}$ ($^1/_4$ Periode) und nur wenig von der Frequenz und den Daten der Galvanometer abhängig.

Um die bei der Sondenmethode durch den Luftschlitz bedingten Störungen zu vermeiden, verzichtet man am besten darauf, die Stromdichte in den verschiedenen Abständen von der Achse zu messen, sondern begnügt sich damit, nur das Verhältnis der Stromdichte in der Achse und am Zylinderumfang zu zeigen; dann braucht man für die innere Sonde nur eine enge achsiale Bohrung; der Luftschlitz fällt weg und der Verlauf der magnetischen Induktionslinien bleibt ungestört.

2. Damit ergibt sich folgende Versuchsanordnung (Fig. 1): Der von dem langsamen Wechselstrom durchflossene Eisenzylinder LL (25 cm lang, 20—30 mm Durchmesser) besitzt eine achsiale Bohrung BB von etwa 2 mm Durchmesser mit zwei radialen Stichkanälen $k_1 k_2$ (gegenseitiger Abstand 15 cm). Die Sonde S_1, die die äußere Stromdichte mißt, ist mit dem einen Draht an der Öffnung a des Stichkanals k_1 festgelötet; der Draht ist dann dicht am Umfang von LL entlang (mit Klebwachs befestigt) bis zur Öffnung des zweiten Stichkanals k_2 geführt, von wo er mit dem zweiten Draht, der bei b angelötet ist, bifilar zum Galvanometer G_1 geht. Von der zweiten, die innere Stromdichte messenden Sonde S_2 ist der eine Draht ebenfalls bei a angelötet; er führt von da durch den Kanal k_1, die Bohrung BB und den Kanal k_2 bis zu dessen äußerer Öffnung, wo (bei c) der andere Draht angelötet ist; von da ab gehen beide Drähte bifilar zum Galvanometer G_2 über den Umschalter U, der dazu dient, zwecks Kontrolle von Phasen- und Empfindlichkeitsgleichheit das Galvanometer G_2 parallel zu G_1 an die Sonde S_1 zu legen.

Als Galvanometer wurden zwei normale Siemenssche Drehspul-Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit ca. 10^{-9} Amp./Sk.-T., Systemwiderstand ca. 300 Ω, äußerer Grenzwiderstand ca. 10000 Ω) verwendet, die infolge des Kurzschlusses durch die Sonden sehr stark gedämpft waren (Zeitkonstante ca. 2 Minuten). Die Lichtzeiger beider Galvanometer wurden auf der gleichen Skala abgebildet, so daß die Nullpunkte zusammenfielen. Durch Regulierung des magnetischen Nebenschlusses konnten beide Instrumente auf genau gleiche Empfindlichkeit eingestellt werden[1]).

3. Der den Zylinder durchfließende langsame Wechselstrom wurde ähnlich wie bei der früheren Anordnung durch Transformation hergestellt, indem der Eisenzylinder durch ein Kupferrohr zu einem Kreise geschlossen wurde, der direkt die Sekundärwicklung eines Transformators bildete; nur war hier wegen der geringen Frequenz ein erheblich größerer Eisenquerschnitt des Transformators erforderlich, um die benötigte beträchtliche Stromstärke (ca. 100 bis 300 Ampere) zu erhalten. Verwendet wurde ein Transformator mit 36 cm² Eisenquerschnitt; das Kupferrohr wurde in zwei Windungen um den Eisenkern herumgeführt. Die Photographie Fig. 2 zeigt die Versuchsordnung: auf der rechten Hälfte ist der Transformator mit dem Kupferrohr sichtbar, ganz rechts sieht man den Eisen-

1) Es wurde auch versucht, durch Verwendung von Galvanometern mit kleinerem Widerstande (Siemens-Galvanometer mit 10 Ω Systemwiderstand) eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen, um mit geringeren Strömen im Eisenzylinder auszukommen. Hierbei zeigten sich aber Störungen, die durch die erheblich geringere Dämpfung dieser Instrumente hervorgerufen wurden, nämlich eine merkliche Phasenverschiebung zwischen beiden Instrumenten, die nur durch Einstellung auf ungleiche Empfindlichkeit beseitigt werden konnte; ferner langsame Schwingungen, die sich den untersuchten Schwingungen über lagerten, und endlich eine unbequem starke Abnahme der Empfindlichkeit mit zunehmender Frequenz.

zylinder mit den abgehenden Sondenleitungen; der Umschalter links vor dem Transformator diente dazu, die beiden Primärspulen (je 132 Windungen) nach Bedarf parallel oder hintereinander zu schalten.

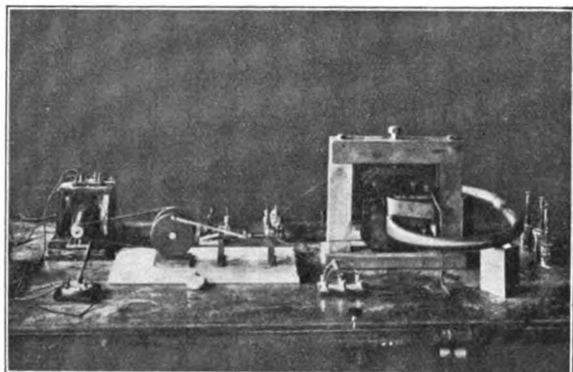


Fig. 2.

Fig. 2 (linke Hälfte) zeigt auch die Anordnung zur Erzeugung des Primärstromes: ein als Spannungsteiler geschalteter Schieberwiderstand (ca. 1 Ω) mit zwei Schleifkontakten, die durch ein Kurbelgetriebe gegenläufig hin und her bewegt wurden[1]); das Getriebe wurde durch den ganz links sichtbaren Motor mittels Riemen angetrieben. An dem Widerstande lag eine durch einen Vorschaltwiderstand zwischen etwa 2,5 und 10 Volt veränderliche Gleichspannung[2]).

4. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer an einem Eisenzylinder von 3 cm Durchmesser ausgeführten Meßreihe; die beiden ersten Spalten geben die Schwingungsdauer T und Frequenz ν, die beiden folgenden die Amplituden der Galvanometer G_1 und G_2, die fünfte das Verhältnis V beider, also das Verhältnis zwischen äußerer und innerer Stromdichte, die sechste Spalte die beobachtete Phasenverschiebung φ (über deren Messung siehe den folgenden Abschnitt). Die beiden letzten Spalten geben die ungefähre Stromstärke J im Eisenzylinder in Ampere, sowie die daraus berechnete magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}_{max}$ am Zylinderumfang an; die letzte Zahlenreihe zeigt, daß wir uns im Bereich starker Sättigung, also stark veränderlicher Permeabilität μ befinden, so daß ein Vergleich mit der konstantes μ voraussetzenden Theorie zwecklos ist.

T	ν	Ampl. G_1	Ampl. G_2	V	φ	J	$\mathfrak{H}_{max}$
∞	0			1,00	0°		
3,74	0,267	59	47	1,25	21°	80	11
2,27	0,44	58	37	1,57	35°	115	15
1,01	0,99	57	18,5	3,1	55°	180	24
0,52	1,92	44	7	6,3	ca. 70°	210	28
0,253	3,95	31	2,4	13	ca. 90°	280	37

5. Bei der beschriebenen Anordnung ist zwar das Vorhandensein einer Phasenverschiebung deutlich sichtbar, aber ihre Größe kann nur roh geschätzt, ihre Abhängigkeit von der Frequenz kaum erkannt werden. Zur genaueren Messung kann man die beiden Galvanometer nach Art des Saladinschen Doppelspiegelgalvanometers[1]) derart anordnen, daß dem gleichen, punktförmigen Lichtzeiger durch das eine Galvanometer eine horizontale, durch das andere eine vertikale Ablenkung erteilt wird und so der Lichtzeiger eine Lissajous-Figur (Schwingungsellipse) beschreibt, aus der in bekannter Weise der Phasenwinkel φ ermittelt werden kann. Auf diese Weise sind die in der obigen Tabelle angegebenen Werte von φ bestimmt worden.

Allerdings ist die Demonstration des Amplitudenverhältnisses mit dieser Anordnung nicht so deutlich und sinnfällig wie mit der erstbeschriebenen (2 Lichtzeiger auf der gleichen Skala).

6. Zusammenfassung. Es wird darauf hingewiesen, daß der Skineffekt in Eisendrähten von 2—3 cm Durchmesser bereits bei Frequenzen von der Größenordnung $^1/_2$—1 Periode pro Sek. sehr merklich ist, und eine Versuchsanordnung angegeben, welche diesen Effekt durch Messung von Amplitudenverhältnis und Phasenverschiebung zwischen äußerer und innerer Stromdichte mittels zweier Spiegelgalvanometer vor einem großen Kreise zu demonstrieren gestattet.

1) Der kleine Apparat wird von der Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen, hergestellt.

2) Man kann den Primärstrom auch erzeugen mittels eines normalen Einankerumformers (110 oder 220 Volt, 50 Perioden, mindestens 1 Kilowatt), an dessen Anker man bei normaler Felderregung eine so niedrige Spannung (2—10 Volt) legt, daß die gewünschte geringe Periodenzahl erreicht wird. Man hat dabei gleichzeitig den Vorteil, daß die Wechselspannung proportional mit der Frequenz ansteigt und so die Empfindlichkeitsabnahme der Galvanometer bei steigender Frequenz kompensiert wird. Jedoch zeigte ein Versuch, der mit einem zweipoligen Umformer für normal 110 Volt, 43 Perioden 1,5 Kilowatt ausgeführt wurde, daß die Maschine bei diesen kleinen Drehzahlen infolge des Einflusses der Ankernuten recht unregelmäßig lief und bei Frequenzen unter 1 Periode/Sek. überhaupt versagte.

1) Siemens & Halske, Preisliste 56 VIII, S. 15, 1912.

Jena, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 9. September 1925.)

Zur Theorie der spezifischen Wärme von Elektrolyten[1]).

(Vorläufige Mitteilung.)

Von F. Zwicky.

Die spezifischen Wärmen von Elektrolytlösungen zeigen im Gegensatz zu nichtionogenen Lösungen außerordentlich kleine Werte. Löst man z. B. n Mole KCl in n_0 Molen H_2O, so daß $n + n_0 = 1$, so ist die spezifische Wärme dieser Mollösung kleiner als die spezifische Wärme der n_0 Mole Wasser, die sie enthält. Nichtionogene Lösungen zeigen diese Anomalie (Verkleinerung der spezifischen Wärme bei Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade) nicht. Eine Lösung von n Molen Zucker in n_0 Molen Wasser (spezifische Wärme $= c_0$) zeigt eine spezifische Wärme

$$C = n_0 c_0 + nc,$$

wobei c ungefähr die spezifische Wärme eines Mols Zucker im festen Zustand ist. Auf alle Fälle gilt $C > n_0 c_0$, während im Gegensatz dazu bei den meisten Elektrolyten $C < n_0 c_0$ ist.

Eine Erklärung für dieses sonderbare Verhalten kann nur durch Berücksichtigung der elektrischen Kräfte, welche von den Ionen auf die Wassermoleküle ausgeübt werden, gefunden werden. Diese Kräfte lassen sich quantitativ erfassen und die spezifische Wärme von Elektrolyten läßt sich so sehr schön berechnen. Folgende Überlegung zeigt, wie man zum Ziele gelangt.

Die freie Energie eines Mols der Lösung sei f. Wir entladen nun die Ionen in zwei Stufen bei konstant gehaltener Temperatur.

Erster Schritt. Man vernichtet zuerst die elektrische Polarisation des Wassers um die Ionen herum, indem man z. B. die Wasserdipole in völlig regellose Lage bringt. Dabei soll aber der Druck in der das Ion umgebenden Wasserkugel konstant gehalten werden. Zu diesem Prozeß sei die elektrische Arbeit A_ε erforderlich. (Im Falle man mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante D des Wassers bis an die Oberfläche des Ions von der Ladung e und dem Radius a rechnen könnte, wäre $A_\varepsilon = \frac{e^2}{2aD}(D - 1)$).

Zweiter Schritt. Die das Ion umgebende Wasserkugel steht unter erhöhtem Druck, wie leicht einzusehen ist. Die Dipole des Wassers werden nämlich im inhomogenen Feld des Ions angezogen und erzeugen in der Nähe desselben große Drucke (Größenordnung bis 10000 Atm.). Befreien wir das Wasser bei konstanter Temperatur von diesem erhöhten Druck, so haben wir eine Arbeit $A_\varkappa$ zu leisten, die gleich der negativen Kompressionsarbeit ist.

Für sehr verdünnte Lösungen ist durch Ausführung dieser zwei Schritte der Einfluß der elektrischen Ladungen auf die spezifische Wärme der Lösung vollkommen vernichtet. (Die Arbeit, welche zur Vernichtung der Ionenatmosphäre aufgewendet werden muß, ist relativ klein und spielt nur eine sekundäre Rolle.) Die Lösung, zu der wir durch die zwei oben geschilderten Schritte gelangt sind, hat also in bezug auf die spezifische Wärme dieselben normalen Eigenschaften wie etwa die vorher erwähnte Zuckerlösung. Ihre freie Energie sei f_0. Dann gilt

$$f = f_0 - A_\varepsilon - A_\varkappa.$$

Daraus berechnet sich die Energie der Elektrolytlösung als

$$U = f - T\frac{\partial f}{\partial T}$$

und deren spezifische Wärme

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v.$$

Es läßt sich nun zeigen, daß die Kompressionsarbeit $A_\varkappa$ es ist, welche für die Kleinheit von C_v von entscheidender Bedeutung ist. Am besten sieht man das ein, wenn man die obige Überlegung etwas modifiziert.

Man führe nur den ersten der beiden Schritte aus. Die freie Energie der Lösung sei dann f', so daß

$$f = f' - A_\varepsilon$$

ist. Daraus folgt

$$C_v = C_v' + T\frac{\partial^2 A_\varepsilon}{\partial T^2}.$$

C_v' stellt die spezifische Wärme der Ionen plus diejenige des teilweise unter erhöhtem Druck stehenden Wassers dar. Nun wird aber durch Erhöhung des Druckes die spezifische Wärme des Wassers stark vermindert (bei 1000 Atm. ca. eine cal. pro Mol). C_v' wird daher abnorm klein und damit auch C_v. Da

$$C_v' = C_{v_0} + T\frac{\partial^2 A_\varkappa}{\partial T^2}$$

ist, wobei sich C_{v_0} absolut normal verhält, sieht man, daß die vorher aufgedeckte Kleinheit der Größe C_v' vom zweiten Glied, d. h. von der Temperaturabhängigkeit der Kompressionsarbeit $A_\varkappa$, herrührt.

Die rechnerische Durchführung der obigen Überlegungen ist möglich unter Mitnahme des

1) Vorgetragen in Zürich am 2. Mai 1925 in der Sitzung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft. Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanke ich P. Scherrer.

Dipolmomentes μ_0 des Wassermoleküls als einziger unbekannter Konstanten[1]). Die Daten über die spezifische Wärme des Wassers bei erhöhtem Druck können mit Hilfe der Beziehung $\frac{\partial C_p}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ aus Messungen über das spezifische Volumen bei hohen Drucken entnommen werden. Die Messungen lassen sich dann mit Hilfe der Theorie sehr schön darstellen. Aus individuellen Abweichungen können in zwingender Weise Rückschlüsse auf die Hydratation der Ionen gezogen werden. Es sei noch erwähnt, daß sich auf der gleichen Grundlage Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität und Volumenkontraktion von Lösungen quantitativ richtig berechnen lassen.

Mit besonderem Nachdruck möchte ich auf die Bedeutung der Kompressionsarbeit bei Aufladung der Ionen hinweisen. Dieselbe ist bis jetzt, soviel mir bekannt, nicht richtig erkannt worden. Diese Kompressionsarbeit müßte im Falle größerer Konzentrationen auch bei den von Debye und Hückel behandelten Effekten berücksichtigt werden. Als Grundterm der Energie bei Aufladung eines Ions darf man z. B. nicht den Betrag $\frac{e^2}{2aD}$ allein ansetzen, wie es etwa E. Hückel[1]) in seiner Arbeit über die konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten getan hat.

Eine ausführliche Darstellung der dargelegten Zusammenhänge folgt nächstens.

1) μ_0 nimmt dabei einen Wert in der bekannten Größenordnung 10^{-19} el.-st. E. an.

1) E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.

Zürich, den 14. September 1925.

(Eingegangen 17. September 1925.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

Gustav Mie (Freiburg i. B.), Zur Theorie der Bremsstrahlung und der Comptonschen Streustrahlung.

Der wesentliche Unterschied der neuen Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater gegen die extreme Quantentheorie, wie sie in der berühmten Arbeit von Einstein vom Jahre 1916 entwickelt worden ist, läßt sich kurz so formulieren: Dieselbe Zeit, in welcher nach der extremen Quantentheorie das Atom vor dem plötzlichen Energiesprung gewissermaßen untätig verweilt, ist nach der neuen Strahlungstheorie von dem Vorgange der Strahlungsemission ausgefüllt, aber ohne daß das Atom selber dabei eine Veränderung erfährt. Auf diese Weise wird die Wellenlehre des Lichtes aufrecht erhalten, gleichzeitig werden Energieprinzip und Impulssatz zu statistischen Gesetzen degradiert. In den experimentell faßbaren Konsequenzen unterscheiden sich die beiden Theorien nur in dem Gebiet, das man unter dem Namen der Wellenlehre aus der übrigen Optik abgrenzen kann. Die neue Strahlungstheorie gibt ohne weiteres eine Erklärung der Erscheinungen der Interferenz, Beugung, Polarisation, Reflektion, Brechung, indem sie sich hier vollkommen an die überkommene Wellentheorie anschließt, die extreme Quantentheorie dagegen, indem sie den periodischen Charakter der Lichtstrahlung leugnet, ist unfähig, in Einklang mit diesem großen Gebiet von Erfahrungstatsachen zu kommen. In den Gebieten der Optik aber, in welchen sich die extreme Quantentheorie als so ungemein fruchtbar und zuverlässig bewährt hat, nämlich Emission, Absorption, Fluoreszenz, deckt sich die neue Strahlungstheorie völlig mit ihr und erklärt dementsprechend die beobachteten Tatsachen ebenso einfach und unmittelbar anschaulich wie sie. Nur die Comptonsche Streustrahlung und, soviel ich sehen kann, auch die Bremsstrahlung wollen sich der neuen Theorie nicht ohne weiteres fügen, und es erhebt sich die Frage, worin sich denn diese beiden Phänomene von den übrigen optischen Tatsachen so prinzipiell unterscheiden sollen.

Der Unterschied zwischen der neuen Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater und der extremen Quantentheorie von Einstein läßt sich noch mit etwas anderen Worten aussprechen. Nach der extremen Quantentheorie hat das angeregte Atom eine endliche Verweilzeit, aber die Abklingungszeit des Emissionsvorganges ist Null; nach der neuen Strahlungstheorie beginnt das Atom, ohne zu verweilen, Licht zu emittieren, die Verweilzeit ist Null, aber der Emissionsvorgang hat eine

endliche Abklingungszeit. Was in der extremen Quantentheorie als Verweilzeit erscheint, ist identisch mit dem, was in der neuen Strahlungstheorie als Abklingungszeit erscheint. Nun ist die Sachlage aber die, daß ein Emissionsvorgang ohne endliche Abklingungszeit nach der neuen Strahlungstheorie prinzipiell ausgeschlossen ist, denn die Entwicklung eines langen Wellenzuges braucht notwendigerweise Zeit. Dagegen kann die extreme Quantentheorie im Prinzip sehr wohl Emissionsvorgänge zulassen, deren Verweilzeit Null ist. Wenn sie solche Vorgänge wirklich annehmen wollte, könnte allerdings in diesen Fällen die neue Strahlungstheorie nicht mehr mit ihr zusammenstimmen.

Das trifft nun tatsächlich zu bei der Comptonschen Streustrahlung und bei der Bremsstrahlung. Die Comptonsche Streustrahlung wird von der extremen Quantentheorie erklärt durch den Zusammenprall eines Lichtquants mit einem Elektron, bei welchem das Lichtquant sofort nach den Gesetzen des elastischen Stoßes vom Elektron nach einer anderen Richtung wieder wegfliegt. Wir können diese Theorie auch mit etwas anderen Worten folgendermaßen aussprechen: Das Lichtquant wird vom Elektron momentan absorbiert, aber schon in demselben Augenblick, also ohne Verweilzeit, wieder ausgestoßen, und zwar so, daß bei diesen Vorgängen der Energiesatz und der Impulssatz Gültigkeit behalten. Wir haben hier also einen Emissionsvorgang vor uns, der nach der allgemeinen Auffassung aller Vertreter der extremen Quantentheorie, im Gegensatz zu dem so nah verwandten Vorgang der sogenannten Resonanzstrahlung eines Atoms, ohne Verweilzeit ablaufen soll. Was mag der tiefere Grund dafür sein, daß man die beiden nah verwandten Vorgänge so verschieden behandelt? Im Atom macht das Elektron periodische Umläufe, hier kann das Elektron auf einer höherquantigen Bahn beliebig lange verweilen, ohne daß sich der Ort und der Zustand des Atoms ändert. Das vom Atom freie Elektron bewegt sich aber nicht mehr auf geschlossenen Bahnen, hier scheint also die Möglichkeit einer Verweilzeit zu fehlen.

Ebenso ist es bei der Bremsstrahlung. Nach der heutigen Theorie entsteht sie dann, wenn ein aus unendlicher Ferne mit großer Geschwindigkeit in ein Atom eindringendes Elektron durch Annäherung an den Atomkern auf eine Hyperbelbahn gezwungen wird. Sobald das Elektron von dieser Bahn auf eine andere niedrigerquantige Bahn überspringt, emittiert es eine Bremsstrahlung. Da die Bewegung auf der Hyperbelbahn nicht periodisch ist, so scheint auch hier die Möglichkeit einer endlichen Verweilzeit zu fehlen.

Und doch: Will man die Auffassung der neuen Strahlungstheorie auch für diese beiden Phänomene ermöglichen, so muß man zunächst einmal endliche Verweilzeiten einführen. Man sieht leicht, wie man im Falle der Comptonschen Streustrahlung zu verfahren hat. Man muß sich zu der Annahme entschließen, daß das mit dem Elektron zusammenprallende Energiequant während einer gewissen Verweilzeit an ihm haften bleibt und sich erst nach ihrem Ablauf wieder von ihm ablöst. Wenn sowohl beim Anfliegen, als auch bei dem später erfolgenden Abfliegen des Energiequants Impulssatz und Energiesatz erfüllt sind, so bleiben die Aussagen der Theorie über die Streustrahlung und über die Rückstoßelektronen auch nach Einführung der Verweilzeit vollkommen ungeändert. Und nun kann man die Theorie einfach in die Ausdrucksweise der neuen Strahlungstheorie transskribieren, ohne daß an ihren Aussagen irgend etwas Wesentliches geändert wird[1]).

Diese Theorie der Comptonschen Streustrahlung wird aber — das darf nicht übersehen werden — erst durch Einführung einer Annahme möglich, die in der Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater noch prinzipiell ausgeschlossen zu sein scheint. Diese Strahlungstheorie beruht, ebenso wie bisher auch die extreme Quantentheorie, auf dem fundamentalen Satz, daß ein Elektron Energie nur mechanisch aufspeichern könne, entweder als Bewegungsenergie oder als potentielle Energie seines elektrischen Feldes. Umgekehrt soll nach diesem Satz auch die als Strahlung emittierte Energie nur direkt aus dem mechanisch in dem Atomsystem aufgespeicherten Energievorrat entnommen werden können. Diese Auffassung ist mit der Tatache der Comptonschen Streustrahlung nicht vereinbar, sobald man eine endliche Verweilzeit annimmt. Das Elektron muß Energie aufnehmen können, ohne sie bloß zur Veränderung seines mechanischen Zustandes zu verwenden, es muß Energie auch in Form eines eigentümlichen Zustandes der Anregung aufspeichern können, eines Zustandes, der sich eben darin äußert, daß das angeregte Elektron Strahlung emittiert. Wohl bemerkt: Das Elektron kann die ihm zugestrahlte Energie auch als mechanische Energie aufnehmen. Dann fliegt es als Photoelektron mit großer Geschwindigkeit davon, strahlt aber nicht. Bisher sagte man: das Elektron hat mechanische Energie gewonnen und strahlt. Wir sagen jetzt: das Elektron hat entweder mechanische Energie gewonnen oder es strahlt.

1) Vgl. G. Mie, Zeitschr. f. Phys. **33**, 37ff., 1925.

In meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand habe ich noch die Zusatzhypothese gemacht, daß das Elektron die eingestrahlte Energie zunächst immer als innere Anregungsenergie aufnehme, und daß erst später, nur durch einen Stoß mit einem anderen Elektron oder mit einem Atomkern, die Anregungsenergie in Bewegungsenergie umgewandelt werden könne, also das strahlende Elektron in ein Photoelektron[1]). Ich möchte hier ausdrücklich hervorheben, daß man diese Zusatzhypothese auch fallen lassen kann, ohne daß die Theorie dadurch in ihren Grundlagen geändert wird. Es läßt sich manches auch für die andere Hypothese anführen, daß die eingestrahlte Energie vom Elektron von vornherein ebensogut zu einer schnellen Bewegung, wie zur Erzeugung des angeregten Zustandes verwendet werden könne. Diese Hypothese würde ziemlich genau der herrschenden Anschauung entsprechen, nur das Experiment kann schließlich für oder gegen sie entscheiden. Eines aber darf nicht übersehen werden: Wenn die Photoelektronen und die zur Comptonschen Strahlung angeregten Elektronen tatsächlich so nahe verwandt sind, wie ich annehme, so müssen wirksame Stöße erster und zweiter Art als möglich zugelassen werden, durch welche eins ins andere umgewandelt werden kann. Ohne die Annahme der Möglichkeit solcher wirksamen Stöße wäre, glaube ich, die von mir vorgeschlagene Theorie unvollständig. Da diese Stöße das Verhältnis der Zahlen der Photoelektronen und der Compton-Elektronen beeinflussen müßten, so wäre es möglich, daß sich Experimente ersinnen ließen, um über die Existenz dieser wirksamen Stöße und damit über die Richtigkeit unserer Theorie zu entscheiden. Ehe man aber die Grundlagen für eine quantitative Rechnung hat, muß man mit dem Urteil über die Größenordnung des zu erwartenden Effektes vorsichtig zurückhalten. Bei den Röntgenstrahlen liegen die Dinge quantitativ ganz anders als bei den analogen Vorgängen in der Optik des Lichtes.

Eine sehr wichtige Konsequenz hat das Vorkommen wirksamer Stöße, speziell erster Art, insofern sich aus ihm die Bremsstrahlung erklärt. Trifft ein sehr schnell bewegtes Elektron auf ein Atom, so kann es seine Bewegungsenergie verlieren, um statt dessen Anregungsenergie zu gewinnen. Es strahlt diese Energie dann weg, bis es nach dem Ablauf einer gewissen Verweil- oder Abklingungszeit den Energiesprung erleidet, durch den es zum gewöhnlichen nicht-strahlenden Elektron wird. Bei dem Zusammenstoß mit dem Atom braucht nicht die ganze verfügbare Bewegungsenergie in innere Energie überzugehen, im allgemeinen behält das Elektron nach dem Stoß noch einen großen Bruchteil seiner ursprünglichen Geschwindigkeit. Je nach der Größe des umgesetzten Energiebetrages hat die emittierte Strahlung eine größere oder kleinere Frequenz, das Spektrum der Bremsstrahlung ist deswegen kontinuierlich, natürlich mit einer scharfen Grenze am kurzwelligen Ende. Aus der Weiterbewegung der unvollständig gebremsten Elektronen erklärt sich die Abhängigkeit der Wellenlänge des Energiemaximums im Bremsspektrum von der Richtung des Strahles als Doppler-Effekt. Die vollständig gebremsten Elektronen, welche die Grenzwellenlänge emittieren, bewegen sich nicht, geben also auch keinen Doppler-Effekt. Die Grenzwellenlänge ist daher in allen Richtungen des Strahles die gleiche.

Wenn man, um die Comptonsche Streustrahlung und die Bremsstrahlung zu erklären, zu der Auffassung geführt wird, daß die ausgestrahlte Energie nicht aus dem Energievorrat entnommen werde, welche dem Elektron infolge seines mechanischen Zustandes, seiner Bewegung, innewohne, daß es sich vielmehr in einem eigenen Zustand, dem der Anregung, befinden müsse, um zu strahlen, so erhebt sich sogleich die weitere Frage, ob sich das bei einem auf einer Planetenbahn um den Atomkern kreisenden Elektron nicht ebenso verhalten müsse. Ich glaube, daß diese Frage zu bejahen ist, wenn man nicht überhaupt auf eine einheitliche Theorie verzichten will. So führen unsere Betrachtungen über die Comptonsche Streustrahlung und über die Bremsstrahlung schließlich zu einer recht erheblichen Umgestaltung der Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater. Wenn das Elektron, ohne sich in einem besonderen Anregungszustand zu befinden, auf der höherquantigen Bahn A kreist, so strahlt es nicht. Erst dadurch, daß es auf die niedrigere Bahn B übergeht, wird sein Strahlungsapparat, der Bohrsche virtuelle Oszillator, sozusagen aufgezogen, und nun strahlt es mit unveränderter Energie aus. Es strahlt also, während es auf der niedrigeren Bahn B umläuft. Seinen Energiesprung macht es, wie bei Bohr, erst am Ende der Ausstrahlungszeit, aber natürlich nicht, indem es von der Bahn A auf die Bahn B springt, auf der es sich ja schon längst befindet, sondern indem es seinen angeregten Zustand verliert, und nun als nichtstrahlendes Elektron auf derselben Bahn B weiterläuft. Dieses Bild unter-

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 39, 1925. Ich spreche an der zitierten Stelle sogar nur von einem Zusammenstoß mit „irgend einem Atom". Bei einem Briefwechsel mit Herrn Bothe bin ich darauf aufmerksam geworden, daß das Elektron auch von einem anderen Elektron oder von dem Kern seines eigenen Atoms, ehe er das Atom verlassen hat, den entscheidenden Stoß bekommen kann.

scheidet sich in mehreren wesentlichen Punkten von dem, welches Bohr, Kramers, Slater entworfen haben, ich will auf zwei besonders wichtige aufmerksam machen.

Erstens ist nach unserer Theorie durchweg eine größere Mannigfaltigkeit der möglichen Phänomene zu erwarten, als sie die früheren Theorien voraussehen lassen, weil wir zwischen mechanisch vorhandener Energie und Anregungsenergie des Elektrons unterscheiden. Wenn z. B. ein Atom eine Strahlung absorbiert, oder einen Stoß erster Art erfährt, so kann nach unserer Theorie zweierlei passieren: entweder das Elektron springt auf die entsprechende höherquantige Bahn, gewinnt also mechanische Energie, die sich in der Folgezeit bei Stößen zweiter Art durch die bekannten Wirkungen manifestieren kann, es strahlt aber nicht, oder das Elektron gewinnt den entsprechenden angeregten Zustand, alsdann beginnt es ohne Verweilzeit zu strahlen, so lange bis die Abklingungszeit abgelaufen ist. Mit anderen Worten: Wir müssen im Innern des Atoms dieselbe Doppeldeutigkeit der Absorption erwarten, die wir an den freien Elektronen kennen, wo wir Absorption durch Compton-Effekt und Absorption durch Photo-Effekt unterscheiden.

Zweitens müssen wir im Gegensatz zu Bohr, Kramers, Slater annehmen, daß die Strahlung eines einzelnen angeregten Elektrons immer streng monochromatisch ist. Denn das angeregte Elektron hat nach unserer Theorie immer ein ganz bestimmtes Energiequant auszustrahlen, es hat nicht, wie in der Theorie von Bohr, Kramers, Slater, noch die Wahl zwischen verschiedenen Sprüngen. In dieser Beziehung schließt sich die hier entwickelte Theorie wieder näher an die extreme Quantentheorie an, welche auch nur die Emission von Quanten bestimmter Frequenz kennt. Als ein spezielles Beispiel nenne ich die Comptonsche Streustrahlung. Bei monochromatischer Primärstrahlung muß sie ebenfalls monochromatisch sein[1]).

Diskussion.

Herr A. Smekal: 1. Die Schwierigkeiten der Mieschen Auffassung können korrespondenzmäßig dahin gekennzeichnet werden, daß dem Vorhandensein und der Ausstrahlung einer inneren Elektronenenergie kein klassisch-elektrodynamisches Äquivalent entspricht.

2. Es verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, daß der Compton-Effekt in allen Fällen eine Ergänzung der bisherigen quantentheoretischen Grundlagen zu fordern scheint: dem Mieschen Erweiterungsversuch der Bohr-Kramers-Slaterschen Theorie entspricht innerhalb der älteren Quantenauffassung die Notwendigkeit, zu einer sinngemäßen Deutung des Zerstreuungsvorganges auch Nicht-Quantenzustände heranziehen zu müssen.

Herr Mie: Wenn Herr Smekal die Schwierigkeiten meiner Auffassung betont, so stimme ich ihm durchaus zu. Das schönste Ergebnis der Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater, nämlich der kontinuierliche Übergang in die Maxwellsche Theorie bei unendlich anwachsendem Bahnradius, muß aufgegeben werden. Aber ich bin überzeugt, daß der Compton-Effekt derartige radikale Eingriffe in unsere theoretischen Auffassungen unbedingt notwendig macht.

Herr Sommerfeld: Die ursprüngliche Form der Hypothese von Bohr, Kramers und Slater ist mit dem Versuch von Geiger und Bothe nicht verträglich und wird, soviel bekannt ist, von Bohr fallen gelassen. Es ist die Frage, ob bei der Mieschen Abänderung nicht das ursprüngliche Ziel verloren geht, daß nämlich wenigstens in der einen Hälfte der Beschreibung, der wellentheoretischen, ohne konzentrierte Energiequanten auszukommen ist.

Herr Bothe: Der hier eingeschlagene Weg würde mir durchaus gangbar erscheinen, wenn der Compton-Effekt ein bloßes Quantenphänomen ohne klassisches Analogon wäre. Da jedoch die Korrespondenz zwischen Compton-Effekt und klassischer Streuung durch freie Elektronen gesichert erscheint, dürfte die Vorstellung kurzlebiger angeregter Zustände, in welchen allein das Elektron strahlen soll, schwer mit dem Grundgedanken von Bohr, Kramers und Slater vereinbar sein. Bezüglich der Anwendung des Korrespondenzgedankens auf den Compton-Effekt möchte ich auf die Arbeiten von Försterling und von Halpern verweisen und hinzufügen, daß man mittels desselben fiktiven Prozesses, welchen diese Autoren benutzen (klassische Absorption bis zum Betrage $h\nu$, dann quantenmäßige Reemission) auch die Anomalie des Streukoeffizienten bei kurzen Wellen quantitativ deuten kann. Hierbei muß man sich allerdings ähnlich wie der Herr Vortragende vorstellen, daß das Elektron durch die absorbierte und mitgeführte Strahlungsenergie mehr und mehr beschwert wird, in dem Maße wie es durch den Strahlungsdruck beschleunigt wird. Auf ähnliche unklassische Vorstellungen wird man vermutlich unter allen Umständen geführt; im ganzen reicht aber doch die Analogie mit der klassischen Streuung sehr weit und muß

1) In meiner ersten Veröffentlichung Zeitschr. f. Phys. **33**, 1925 habe ich in der Fußnote auf S. 34 hieran noch einen Zweifel geäußert, weil ich damals den Unterschied meiner Auffassung gegen die Theorie von Bohr, Kramers, Slater noch nicht scharf erfaßt hatte.

durchaus Berücksichtigung finden. Dies ist in der Theorie von Bohr, Kramers und Slater geschehen, und zwar, wie mir scheint, in der in diesem Gedankenkreise einzig möglichen Weise; das Experiment hat gegen diese Möglichkeit entschieden.

Herr Mie: Bohr, Kramers, Slater unterscheiden (das muß der Vollständigkeit halber als der zweite wesentliche Unterschied gegen die extreme Quantentheorie angeführt werden) zwei Arten der Beteiligung der Atome an dem Strahlungsvorgang: erstens eine nicht-quantenmäßige Streuung, an der alle Atome ungefähr gleichförmig beteiligt sind, die im wesentlichen so erfolgt, wie es die klassische Theorie behauptet, und die Reflektion und Brechung hervorruft, zweitens die quantenmäßig erfolgende sogenannte „Resonanzstrahlung" oder Fluoreszenz der Atome. Der Compton-Effekt muß unbedingt zu den quantenmäßig verlaufenden Vorgängen gerechnet werden, denn er spielt sich nur an einzelnen Elektronen ab, von denen jedes immer ein volles Lichtquant streut, genau wie ein fluoreszierendes Atom. Das wird klar bewiesen durch die Gesetze der Rückstoß-Elektronen. Ich glaube, daß dies in der Arbeit von Bohr, Kramers, Slater nicht richtig erkannt worden ist. Der Versuch von Bothe und Geiger beweist aufs neue, daß der Vorgang quantenmäßig ist. Warum ein quantenmäßiger Vorgang nicht gemäß dem Korrespondenzprinzip die klassische Streuung nachahmen könne, sehe ich nicht ein, ich habe aber über den von Herrn Bothe gemachten Einwand bisher nicht näher nachgedacht und kann ihn daher jetzt nicht endgültig beantworten.

Herrn Sommerfeld möchte ich antworten, daß ich glaube in meiner Veröffentlichung gezeigt zu haben, daß eine Annahme von Energiezusammenballungen nicht gemacht zu werden braucht. Nach meiner Ansicht ist die Comptonsche Streustrahlung durchaus in Parallele zu setzen mit der Fluoreszenzstrahlung; der Unterschied ist nur, daß im zweiten Falle die Atome die Strahler sind, im ersten aber die freien Elektronen selbst im Zustande der Anregung.

G. Hoffmann (Königsberg), Registrierbeobachtungen der durchdringenden Höhenstrahlung im Meeresniveau.

Es besteht die Ansicht, daß die Höhenstrahlung mit einer die härtesten γ-Strahlen bekannter Radioelemente übertreffenden Durchdringungsfähigkeit die ganze Atmosphäre durchsetzt und auch am Erdboden im Tiefland mit gut nachweisbarer Intensität vorhanden ist. Diese Intensität setzen wir mit Schweidler nach den Beobachtungen von Kolhörster zu 1,4 J an[1]). Ein J entspricht der Bildung eines Ionenpaares in einer Sekunde in 1 ccm Luft vom Normalzustand. Von der Diskussion der Sekundärstrahleneinflüsse, die diese Zahl nicht sehr wesentlich beeinflußt, wollen wir absehen. Für den Absorptionskoeffizienten nehmen wir den Kolhörsterschen Wert $\mu_{Wasser} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ als Mittelwert an, hieraus berechnet sich das Absorptionsvermögen in Blei

Höhenstrahlung: $\mu_{Blei} = 0{,}028\ \mathrm{cm}^{-1}$, Halbierungsdicke $D = 25$ cm Blei; dagegen ist zum Vergleich für die γ-Strahlung des *Ra-C*:

Ra-C-Strahlung: $\mu_{Blei} = 0{,}50\ \mathrm{cm}^{-1}$, Halbierungsdicke $D = 1{,}39$ cm Blei.

Die gewöhnliche Meßanordnung hat nun die Schwierigkeit, daß die von außen eindringende Strahlung bei Messung im Meeresniveau selbst in möglichst günstig gebauten Apparaten nur etwa 10 Proz. der gesamten beobachteten Ionisation ausmacht; 90 Proz. werden durch Eigenstrahlung des Gefäßes bedingt. Sogar bei den Kolhörsterschen Beobachtungen auf dem Jungfraugletscher ist der Anteil der von außen eindringenden Strahlung nur etwa 30 Proz.

Dagegen gibt eine von mir durchgebildete Versuchsanordnung[2]), bei der die größtenteils durch α-Strahlenionisation bedingte Wandwirkung des Gefäßes sehr stark reduziert ist, folgende Werte:

Messinggefäß 2 mm stark, allein	4,70 J
mit 3 cm Bleipanzer	1,56 J
mit 12 cm „	1,00 J

gemessen im Sockelgeschoß des Physikalischen Institutes in Königsberg. Die von außen eindringende Strahlung ist hier also selbst im Meeresniveau mit $\frac{4{,}70-1{,}00}{4{,}70} = 79$ Proz. beteiligt.

Ein 12 cm starker Bleipanzer reduziert γ-Strahlen des *RaC* von der oben angegebenen Härte auf 0,25 Proz. Wenn nur solche *Ra*-Strahlen aus der Umgebung kämen, so wäre der 12 cm-Panzer ein vollständiger Schutz und der Resteffekt von 1,00 J als Eigenstrahlung der Anordnung anzusehen, durch das Gefäß und die Panzerung bedingt. Verstärkungen des Panzers dürften dann keinen Einfluß mehr auf die Vorgänge im Ionisationsraume ausüben.

1) Für die Literatur vgl. das ausführliche Referat von A. Wigand, Physik. Zeitschr. **25**, 445, 1924.

2) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 40, 1925; G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **25**, 177, 1924.

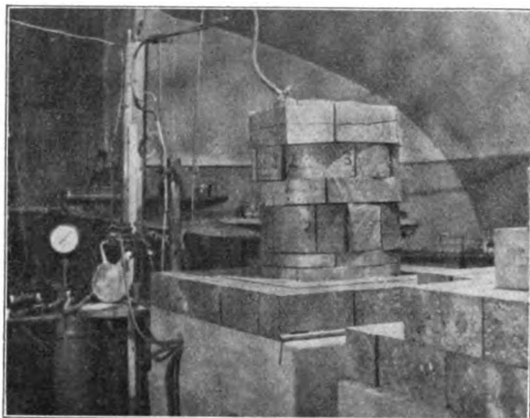


Fig. 1. Panzer II (12 cm Blei) umgibt Ionisationsgefäß und Elektrometer vollständig.



Fig. 2. Panzer III (teilweise zusammengelegt). (Bleiklötze $10 \times 10 \times 20$ cm).

Anders aber, wenn die Höhenstrahlung wirksam ist. 12 cm Bleipanzer und die Institutsdecken mit einem gemessenen Bleiäquivalent von 7 cm müßten noch 59 Proz. dieser Strahlung hindurchlassen. Von dem oben angegebenen Wert von 1,4 J im Freien würden daher im Gefäß noch 0,82 J wirksam sein. Es bestände der beobachtete Ionisationsrest von 1,00 zu über $^3/_4$ aus Höhenstrahlung, nur 0,18 J wären auf Konto des Gefäßes zu setzen.

Es schien sehr aussichtsreich, durch Überbau eines starken Panzers diese Berechnung zu prüfen und das Wesen dieser harten Strahlung zu studieren. Durch Bewilligung der Mittel seitens des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physik auf Anregung von Herrn Geheimrat Nernst wurde ein weiterer 20 cm starker Bleipanzer ermöglicht von 5000 kg Gewicht, so daß im ganzen 32 cm Blei die Anordnung umgaben. Ein 20 cm Bleipanzer besitzt für die Höhenstrahlung einen Abschirmungskoeffizienten von 0,57. Es wäre also der Anteil der Höhenstrahlung von 0,82 J auf 0,47 J herabgesetzt worden. Hierzu die Eigenstrahlung im berechneten Betrage von 0,18 J hinzuaddiert ergibt, daß der Umbau des starken Panzers die Ionisation von 1,00 auf 0,65 J schwächen mußte (Fig. 1 u. 2).

Die Versuche bestätigten diese Rechnung nicht; es ergab sich durch Umbau des Panzers nur eine Änderung von 1,00 auf 0,96 J. Statt 35 Proz. Änderung nur 4 Proz., aber auch nicht 0 Proz. Die Höhenstrahlung im Meeresniveau ist also nach meinen Messungen mindestens 8 mal kleiner an Intensität als angenommen. Zur Kontrolle der Meßgenauigkeit sei angegeben, daß die Zahl 0,96 einen Mittelwert darstellt aus 3 Registrierungen, die jede etwa 14 Einzelmessungen umfaßt, jede von 10 Minuten Dauer, die als Mittelwert ergaben: 0,960; 0,940; 0,972. Die Zahl 1,00 für den 12 cm Panzer wird durch noch zahlreichere Messungen gestützt. Einzelheiten sind einer späteren Publikation vorbehalten.

Der durch den starken Panzer bedingte Unterschied von 4 Proz. zeigt jedoch, daß wir die Wirkung der durchdringenden Strahlung nicht einfach durch Radiumgehalt der Umgebung erklären können, wenn RaC nur maximal härteste Strahlen von $\mu_{\text{Blei}} = 0{,}5$ aussendet. Es sind von verschiedenen Autoren Messungen mit starken Ra-Präparaten bis zu Abschirmungen mit 18 cm Blei ausgeführt. Da aber die Abschirmungen nicht vollständig waren, sind diese Resultate, die teilweise für sehr große Dicken $\mu = 0{,}25$ ergaben, von anderer Seite angezweifelt. Ich habe nun mit einem 80 mg Ra-Element-Präparat bei sehr vollständiger Abschirmung durch 32 cm Blei noch einen gut meßbaren Effekt erzielt. Daraus habe ich einen Wert für μ von 0,18 für den härtesten Anteil der γ-Strahlung des RaC berechnet (vgl. Fig. 3).

Die Absorptionsversuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Es wäre sehr wertvoll, wenn ich sie mit noch stärkeren Präparaten fortsetzen könnte, da sie für die ganze Fragestellung sehr wesentlich sind, wie folgende Betrachtung zeigt.

1. Die Wirkung einer punktförmigen Strahlungsquelle von m g Ra im Abstande r vom Ionisationsgefäß durch eine Schirmsubstanz von der Dicke d mit dem Absorptionskoeffizienten μ ist gegeben durch

$$S_p = K \frac{m}{r^2} e^{-\mu d} \tag{1}$$

K (Evesche Zahl) = ca. $4 \cdot 10^9$.

2. Ist dagegen das Ra über ein absorbierendes Medium mit der Konzentration von ϱ g

im ccm verteilt, so ist die Wirkung auf einen im Medium gelegenen Punkt, wenn nach außen das Medium hinreichend ausgedehnt ist, nach dem vorstehenden Ansatz durch Integration leicht zu ermitteln[1]), zu

$$S_K = K \frac{4\pi\varrho}{\mu}. \qquad (2)$$

μ tritt also in diesem Falle, der einer Ra-haltigen Umgebung entspricht, in den Nenner; kleine Werte von μ — härteste Strahlen — sind für den Gesamteffekt sehr maßgebend. Ich habe in der eben skizzierten Weise meine Apparatur durchgerechnet auf Grund der von mir gemessenen Absorptionskurve. Ich glaube etwa 2—3 proz. Wirkung so erklären zu können als bedingt durch sehr harte RaC-γ-Strahlung. Für eine vollständige Diskussion fehlt die Messung einer doch sehr wahrscheinlich entsprechend vorhandenen Thoriumstrahlung.

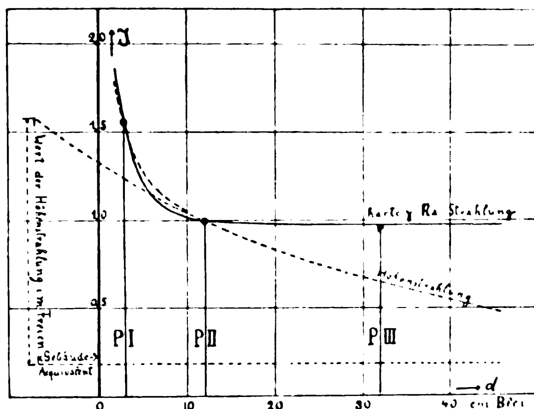


Fig. 3.

Die punktierten Linien beziehen sich auf die mit Höhenstrahlung berechneten Effekte. Die Beobachtungspunkte bei P III sind damit unvereinbar. Dagegen schmiegt sich die ausgezogene Kurve, zusammengesetzt aus γ-Strahlung des Ra ($\mu = 0{,}5$ und $\mu = 0{,}18$ entsprechend den Absorptionsmessungen), den Beobachtungen weitgehend an. Aus dem Resteffekt für Panzer III von 0,96 J berechnet sich ein Ra-Gehalt von $3{,}2 \cdot 10^{-13} \frac{g\ Ra}{g\ Pb}$ des Panzerungsbleies.

Ich komme zu der Ansicht, daß die durchdringende Strahlung im Meeresniveau sehr wahrscheinlich vollständig auf die Wirkung bekannter Radioelemente zurückgeführt werden kann, soweit der Absorptionskoeffizient maßgebend ist. Damit wäre die Höhenstrahlung im Meeresniveau ihres geheimnisvollen Charakters entkleidet.

Wie ist jedoch nun Hess zu der Forderung einer besonderen Höhenstrahlung gekommen?

1) Vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität. 1916, S. 74.

In seiner grundlegenden Arbeit 1913[1]) konstatiert Hess an der Hand der Formel (2), daß die im Freien am Erdboden und in mäßiger Höhe beobachtete Strahlung nicht in Einklang zu bringen ist mit dem davon unabhängig meßbaren Radiumgehalt von Luft und Wasser. Die Strahlung ist mehr wie 20 mal stärker, als sich nach dieser Formel berechnet. Dabei wird für den Koeffizienten μ die Zahl eingesetzt, die aus Messungen nach (1) bestimmt ist. (2) ist aber nur dann eine Folge von (1), wenn es sich um einen einfachen Absorptionsvorgang handelt. Die Absorption von γ-Strahlen ist jedoch ein außerordentlich komplizierter Vorgang.

Es sind nun im vergangenen Jahr zwei Arbeiten von Ahmad[2]) erschienen, die im Laboratorium von Rutherford entstanden sind, die die Absorption von γ-Strahlen weitgehend aufklären und in genaue Parallele setzen zu den Röntgenstrahlen.

Es ist zu trennen:

$$\underset{\text{scheinbare Absorption einer Punktstrahlung}}{\mu} = \underset{\text{Streuung}}{\sigma} + \underset{\text{wahre Absorption}}{\tau}$$

aufs Atom bezogen

$$\mu_A = \sigma Z + k\lambda^3 Z^4$$

= Comptonsche Streuung + Photoelektronen-Emission
λ = Wellenlänge, Z = Kernladungszahl.

Das Verhältnis der beiden Anteile ist aber sehr verschieden nach der Ordnungszahl der absorbierenden Substanz. Nach den dort gemachten Angaben berechnet sich für Blei

$$\frac{\tau}{\sigma} = 0{,}46.$$

Für Blei ist die wahre Absorption ein sehr wesentlicher Bruchteil der Gesamtabsorption; man wird bei Ansetzen des einfachen Absorptionsprozesses nicht die Größenordnung verfehlen.

Ganz anders aber für leichte Elemente; es berechnet sich z. B. für Sauerstoff

$$\frac{\tau}{\sigma} = 0{,}43 \cdot 10^{-3}.$$

Hier ist also die Streuabsorption ganz überwiegend gegenüber der wahren Absorption. Die Formel (2) gibt daher für leichte Elemente auch nicht mal der Größenordnung nach richtige Resultate.

Wasser und Luft zerstreuen die γ-Strahlung, aber absorbieren nur sehr wenig. Es kann also der gemessene Ra-Gehalt durchaus ausreichend sein für die Entstehung der γ-Strahlung. Dadurch entfällt der

1) V. F. Hess, Physik. Zeitschr. **14**, 610, 1913.
2) N. Ahmad, Proceed. Roy. Soc. A, **105**, 507, 1924; N. Ahmad und E. C. Stoner, Proceed. Roy. Soc. A, **106**, 8, 1924.

Hauptgrund, weswegen die Höhenstrahlung angenommen wurde.

Wegen des Überwiegens der Streuung ist aber auch Wasser und Eis ein völlig ungeeignetes Material für Abschirmungsversuche. Es ist da immer angenommen worden, daß die absorbierende Substanz durch ihren Radiumgehalt nicht die Messung beeinflußt. Beim Einsenken des Ionisationsapparates in einen See kann der Radiumgehalt der einzelnen Wasserschichten sehr verschieden sein, und es können alle möglichen Absorptionskoeffizienten gemessen werden, wenn etwa die tieferen Schichten einen geringeren Gehalt haben wie das Oberflächenwasser.

Zwischen meinen Absorptionsmessungen und den Tauchmessungen besteht der prinzipielle Unterschied, daß ich die in der unmittelbaren Nachbarschaft des Ionisationsgefäßes liegende Schirmsubstanz nicht ändere, sondern nur außen Panzerungen hinzufüge, während bei den Tauchversuchen die unmittelbare Umgebung mit geändert wird. Es wäre interessant, Tauchversuche auszuführen mit Apparaten mit einer mäßigen Bleipanzerung von etwa 3—5 cm.

Über die Herkunft der gesteigerten Ionisation in großen Höhen ist durch die vorliegenden Messungen naturgemäß nur soviel gesagt, daß mit Rücksicht auf die Härte der Strahlung die Strahlung der bekannten Radioelemente als Ursache wahrscheinlich ausreicht. Wo freilich diese Radioelemente sind, das ist eine andere Frage, die weiter aufzuklären sein wird.

Zum Schluß möchte ich an der Hand einiger Lichtbilder die Apparatur erläutern, für Einzelheiten auf die später erscheinende Publikation verweisen. Es konnten Ströme von 10^{-17} Ampere mit einer Genauigkeit von 1—2 Proz. gemessen werden. Die Meßgenauigkeit wurde erheblich gesteigert durch Benutzung einer Kompensationsvorrichtung.

Dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik schulde ich großen Dank für Bewilligung der Mittel zur Beschaffung nicht nur des Bleipanzers, sondern auch verschiedener Nebenapparate. Für die liberale Bereitstellung des *Ra*-Präparates danke ich dem Direktor der hiesigen inneren Universitätsklinik Herrn Geheimrat Matthes.

Eberhard Buchwald (Danzig), Schwankungserscheinungen in Beugungsspektren.

1. Nach Aussage der Theorie verdankt das Himmelsblau sein Dasein einer Schwankungserscheinung, den Dichteschwankungen der beugenden Luftmolekeln. Das Gleiche gilt für jedes Opaleszenzfeld, z. B. für die Opaleszenz im kritischen Zustand. Ebenso zeigt ein Kristall bei Röntgenbestrahlung einen umso stärkeren kontinuierlichen Untergrund im Beugungsbilde — auf dem die Beugungsmaxima scharf hervortreten — je stärkere Schwankungen die Kristallpartikeln infolge ihrer Wärmebewegung um die Ruhelage ausführen. In diesen typischen Fällen des Übergreifens von Schwankungsfragen in die Optik bleiben die Schwankungen selbst reine Theorie. Sie vollziehen sich zu schnell, um beobachtbar zu werden, beide: die primären Dichteschwankungen und die sekundären durch sie bedingten Intensitätsschwankungen im Beugungsbild. Dem Experimente zugänglich ist immer nur der Mittelwert. Im folgenden wird die Theorie eines Beispiels aus der klassischen Optik gegeben, in dem sowohl die Schwankungserscheinung wie ihr Zusammenwirken zum Mittelwert experimentell verfolgbar wird[1]. Laues gelegentlich geäußerte Ansicht über das Versagen der Wellentheorie in Schwankungsfragen[2] läßt diese Prüfung nicht überflüssig erscheinen.

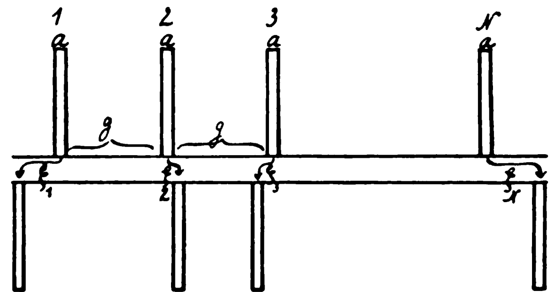


Fig. 1.

2. Wir verschieben (Fig. 1) die N Spalte eines Beugungsgitters von der Spaltbreite a und der Gitterkonstanten g um die Strecken $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_N$ aus ihrer Normallage, wählen die ξ dabei aber nicht ganz willkürlich, sondern derart durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz gebunden, daß die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung ξ_i bis $\xi_i + d\xi_i$ des i ten Spalts durch

$$dw_i = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \xi_i^2} d\xi_i \quad (h \text{ das Präzisionsmaß})$$

gegeben sei, und die Wahrscheinlichkeit der Kombination $\xi_1 \ldots \xi_1 + d\xi_1, \ldots \ldots \xi_N \ldots \xi_N + d\xi_N$ durch

$$dw = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2} d\xi_1 \ldots d\xi_N. \quad (1)$$

1) Als ein verwandtes Beispiel siehe die Granulation der Lykopodiumringe; M. v. Laue, Berl. Ber. **47**, 1144, 1917; Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 19, 1917; W. J. de Haas, Ann. d. Phys. **57**, 568, 1918; E. Buchwald, Verh. d. D. phys. Ges. **21**, 492, 1919.

2) M. v. Laue, Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 19, 1917.

Die so um ihre Normallage verteilten Spalte sind — experimentell bequem faßbar — unsre nach dem Zufall angeordneten lichtaussendenden Elementargebilde, gewissermaßen der erstarrte Momentanzustand eines wärmebewegten Kristalls. Einem bestimmten Momentanzustand, also einem bestimmten Gitter, entspricht eine bestimmte Intensitätsverteilung im Beugungsbild, einem andern eine andre. Sie weichen voneinander ab, wie auch ein Satz von N Würfelwürfen sich von jedem andern solchen Satze mehr oder minder unterscheidet. Wechseln wir Gitter gegen Gitter aus, so schwankt die Intensität J an einer Stelle des Beugungsbilds in experimentell bestimmbarer Weise um einen Mittelwert $\overline{J}$.

3. Um zahlenmäßige Angaben über die Schwankungen machen zu können, berechnen wir, Debye[1]) folgend, zuerst diesen Mittelwert. Paralleles Licht falle senkrecht auf das Gitter mit den Spaltverschiebungen $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_N$. Dann gilt für die unter dem Winkel φ abgebeugte Intensität die bekannte Formel der Beugungstheorie

$$J = \frac{\sin^2 \frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2} \sum_n^{1..N} \sum_m^{1..N} e^{i\mu(n-m)g}\, e^{i\mu(\xi_n - \xi_m)}, \quad (2)$$

wo

$$\mu = \frac{2\pi \sin\varphi}{\lambda}$$

und λ die Wellenlänge ist. $\overline{J}$ findet man, indem man jedes J mit der Wahrscheinlichkeit gerade seiner ξ-Kombination multipliziert, dann integriert. Die Rechnung ergibt

$$\overline{J} = \frac{\sin^2 \frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2} \left[N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}} \right]. \quad (3)$$

Im Extremfalle eines sehr großen h, d. h. wenn die Spalte im allgemeinen ihrer Normallage sehr nahe sind, wird $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ nahezu gleich 1 und aus (3) wird

$$\overline{J} = \frac{\sin^2 \frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}},$$

das ist die klassische Formel der Fraunhoferschen Beugungserscheinung am Gitter. Im Extremfalle sehr kleinen h's anderseits, also bei starker Abweichung von der vollkommenen Gitterstruktur, bei „hoher Temperatur", wird $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ nahezu null, und (3) geht über in

$$\overline{J} = N \frac{\sin^2 \frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2}.$$

Das ist die Nfache Intensität des Beugungsbilds eines Spalts.

Im allgemeinen überlagern sich beide Wirkungen, und es folgt eine Intensitätsverteilung von der in Fig. 2 wiedergegebenen Art: auf

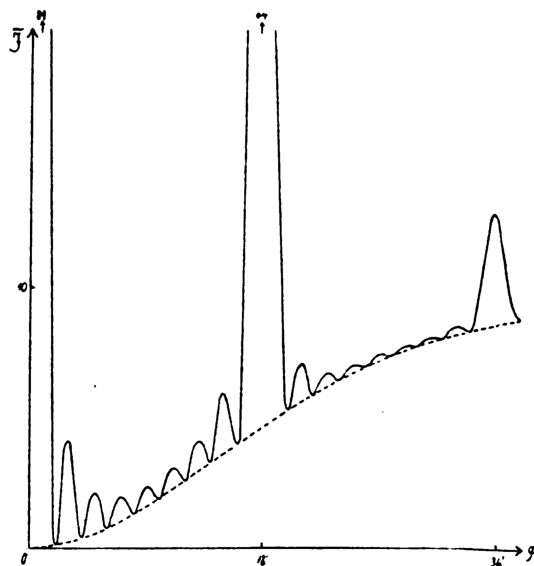


Fig. 2.

einem erhellten Grunde, dem Opaleszenzfeld (punktiert), stehen scharf die durch Minima getrennten Haupt- und Nebenmaxima des Fraunhoferschen Beugungsbilds. Lage und relative Höhe der Hauptmaxima sind vermerkt. In diesem speziellen Beispiel ist a unendlich klein angenommen, $g = 10^{-2}$ cm, $N = 9$, $h = 500$[1]) und $\lambda = 546\,\mu\mu$ gewählt.

4. An einem bestimmten Gitter wird nicht dieses $\overline{J}$, sondern das J der Gleichung (2) beobachtet, das sich von $\overline{J}$ um die „Intensitätsschwankung" ι unterscheidet:

$$J = \overline{J} + \iota,$$

woraus als mittleres Schwankungsquadrat

$$\overline{\iota^2} = \overline{J^2} - \overline{J}^2$$

folgt. Hierin ist der zweite Summand aus (3) bekannt; der erste ist gemäß (1) und (2)

1) Vgl. P. Debye, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 678, 1913.

1) Eine mittlere Präzision! Ein $\xi = \frac{g}{2}$ ist schon überaus unwahrscheinlich.

$$\overline{J^2} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Big[\sum_n^{1..N} \sum_m^{1..N} e^{i\mu(n-m)g}\, e^{i\mu(\xi_n - \xi_m)} \Big]^2 \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N e^{-h^2 \sum\limits_p^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \ldots d\xi_N .$$

Nach längerer Rechnung folgt unter Weglassung des Faktors, der sich auf einen Spalt bezieht, und einiger nebensächlicher Glieder[1])

$$\overline{\iota^2} = N^2\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^2 + 2\,\frac{\sin^2\frac{N\mu g}{2}}{\sin^2\frac{\mu g}{2}}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\left[N + \frac{\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}}{2}\,\frac{\cos^2\frac{N\mu g}{2}}{\cos^2\frac{\mu g}{2}} - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\frac{\sin N\mu g}{\sin \mu g}\right]. \tag{4}$$

Wir spezialisieren:

1.) Einfallsrichtung. Hier ist $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} = 0$; $\overline{\iota^2} = 0$. Wie zu erwarten war, fällt hier die Schwankung fort. Die Intensität ist immer die gleiche, unabhängig von der ξ-Konstellation.

2.) Seitliche Minima. Hier ist

$$\frac{\sin^2\frac{N\mu g}{2}}{\sin^2\frac{\mu g}{2}} = 0; \quad \overline{\iota^2} = N^2\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^2.$$

Das heißt (vgl. (3)), daß in diesen Richtungen das mittlere Schwankungsquadrat gleich dem mittleren Intensitätsquadrat ist.

3.) Hauptmaxima. Hier ist

$$\frac{\sin^2\frac{N\mu g}{2}}{\sin^2\frac{\mu g}{2}} = N^2; \quad \overline{\iota^2} = N^2\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)^2 + $$

$$+ 2N^3\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}.$$

Das mittlere Schwankungsquadrat ist hier größer als in den benachbarten Minimis.

4.) Das letztere gilt auch für die Nebenmaxima, wo der Ausdruck für $\overline{\iota^2}$ etwas komplizierter ist.

Fig. 3 zeigt den Verlauf von $\sqrt{\overline{\iota^2}}$ unter den schon der Fig. 2 zugrunde gelegten Annahmen. Sieht man von der Einfallsrichtung und den benachbarten Winkeln ab, so springt die Ähnlichkeit mit dem $\overline{J}$-Verlauf von Fig. 2 in die Augen. Die Kurve der mittleren Intensität gibt also auch annähernd die Kurve der mittleren Schwankung. In Fig. 4 ist dieser Zusammenhang noch einmal in der Kurve der mittleren relativen Schwankung, $\frac{\sqrt{\overline{\iota^2}}}{\overline{J}}$, zum Ausdruck gebracht; abgesehen von den kleinen Beugungswinkeln verläuft sie in der Nähe der 1;

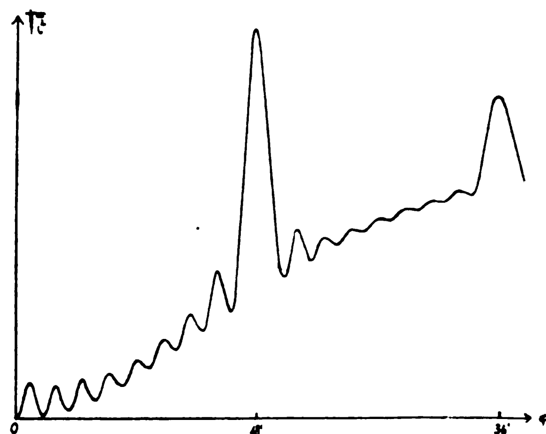


Fig. 3.

nur in den Hauptmaximis entfernt sie sich noch merklich davon.

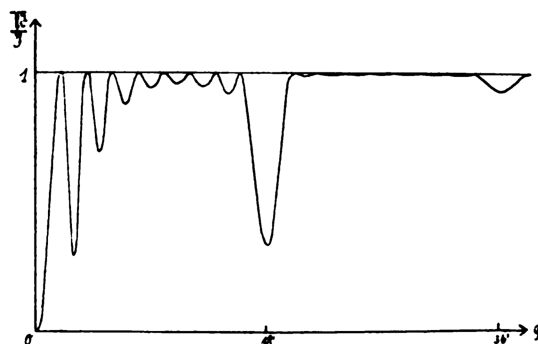


Fig. 4.

5.) Die experimentelle Prüfung, über deren quantitative Ergebnisse in der ausführlichen Veröffentlichung berichtet werden soll, vollzieht sich so: Zahlreiche Gitter, je von N Spalten und mit ξ-Konstellationen, die durch den Zufall bestimmt sind, werden hergestellt. Die Intensitätsverteilung in jedem Beugungsbilde wird durchgemessen. Der Ausdruck der mitt-

1) Die in (4) gegebene Gliederzahl folgt aus dem Markoffschen Satze über die wahrscheinliche Summe unabhängiger Vektoren. Siehe A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, deutsch von H. Liebmann, S. 173ff. Leipzig u. Berlin 1912.

leren relativen Schwankung wird gebildet und mit der Formel verglichen.

In der Tat zeigt das Auswechseln der Gitter oder noch besser das Hindurchschieben eines langen Gitters durch das Gesichtsfeld deutlich die starken Intensitätsschwankungen im Beugungsbilde[1]). Zur näheren Prüfung fordern heraus das Mittelbild, seine unmittelbare Nachbarschaft, die seitlichen Hauptmaxima und die (im wesentlichen gleichwertigen) Winkelbereiche zwischen ihnen.

Beim Ausmessen erhebt sich noch die Frage, wie weit die Schwankungen in benachbarten Punkten des Beugungsbilds voneinander unabhängig sind, ein Problem, das im Zusammenhang mit der Zahl der Freiheitsgrade eines Strahlenbündels steht. Auch diese Frage, in einem andern Fall von Landé[2]) rein theoretisch behandelt, wird hier dem Versuche zugänglich.

Diskussion.

Herr Fürth: Sie haben zugrunde gelegt, daß die Abweichungen ξ der Gitterspalten dem Gaußschen Fehlergesetz gehorchen. Ich möchte nun fragen, auf welche Weise die Gitter hergestellt worden sind, um diese Annahme zu rechtfertigen. Man sollte zunächst meinen, daß die durch die Ungenauigkeit der Teilmaschine entstehenden ξ für die verschiedenen Gitter systematisch seien.

Herr Buchwald: Die in Frage kommenden ξ-Werte werden in der durch die Fehlerkurve bestimmten Häufigkeit auf Kärtchen geschrieben, und das ξ eines jeden Spaltes wird durch ein Auslosungsverfahren bestimmt. Die ξ müssen zur Erzeugung eines deutlichen Effektes erheblich größer sein als die unsystematischen Fehler der guten Teilmaschine betragen, die mir von den Askaniawerken in Berlin zur Herstellung der Gitter zur Verfügung gestellt worden ist.

1) Mit andern Worten: es treten infolge der unsystematischen Teilungsfehler Geister auf. Mitteilungen über die wahrscheinliche Intensität dieser Geister folgen an anderer Stelle.

2) A. Landé, Physik. Zeitschr. **15**, 946, 1914.

E. Gehrcke (Charlottenburg), Neuere Ergebnisse der Feinstrukturforschung.

§ 1. Die Feinstruktur der Balmerserie des Wasserstoffs, welche in letzter Zeit häufig untersucht wurde[1]), zeigt, wie Lau und ich gefunden haben[2]), eine Veränderlichkeit der relativen Intensitäten der einzelnen Linien. Diese Veränderlichkeit ist bei H_α am größten und wird immer schwächer, zu je höheren Seriengliedern man übergeht. Das Verhalten von H_α wird durch die Registrierkurven von Fig. 1 und 2 gekennzeichnet, die im Physikalischen Institut der Universität Hamburg nach Originalaufnahmen von Lau und mir angefertigt wurden[1]). Beide Aufnahmen waren mit Interferenzspektroskop von Lummer-Gehrcke gewonnen; die planparallele Platte ist eine auch früher benutzte

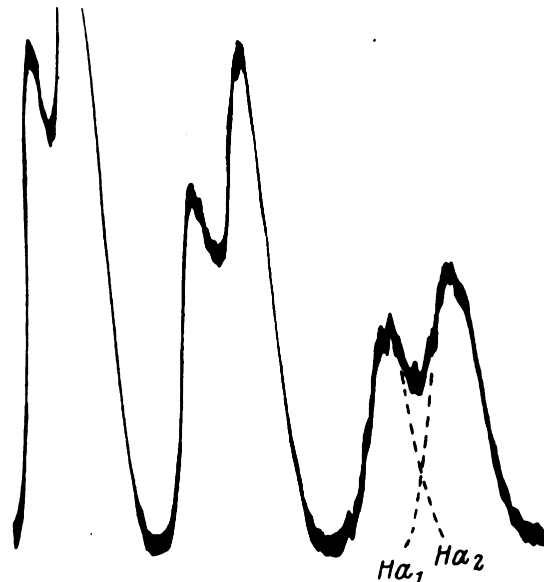


Fig. 1.

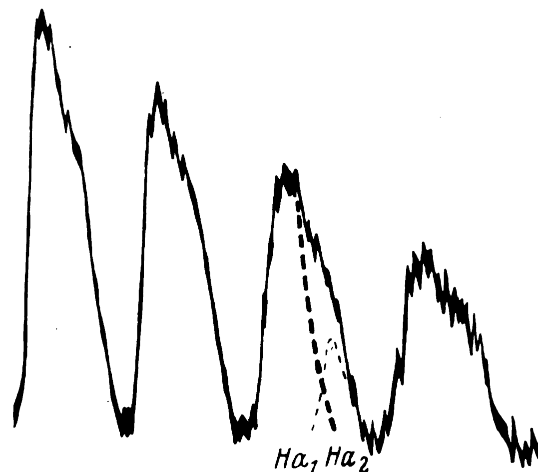


Fig. 2.

1) Literatur bei E. Lau, Physik. Zeitschr. **25**, 60, 1924; s. ferner L. Janicki, Ann. d. Phys. **76**, 561, 1925.

2) E. Gehrcke u. E. Lau, Physik. Zeitschr. **22**, 556, 1921.

1) Besonderer Dank für die Herstellung der Photogramme gebührt außer Herrn P. P. Koch Herrn Kuhlmann vom Hamburger Physikalischen Institut.

von Hilger und hat eine Dicke von 4,6247 mm; als Lichtquelle diente die positive Lichtsäule eines mit Wechselstrom betriebenen Wasserstoffrohrs. In Fig. 1 hatte das Wasserstoffrohr eine Weite von 3 cm, der Druck war geringer als 0,1 mm; hier ist H_{α_1} lichtschwächer als H_{α_2}. Fig. 2 dagegen zeigt H_{α_2} erheblich lichtschwächer als H_{α_1}; hier betrug die Rohrweite 1,5 mm, der Druck einige Millimeter *Hg*. Macht man den Druck kleiner und die Rohrweite nicht zu eng, so erhält man das früher von uns veröffentlichte Bild[1]), wo H_{α_1} und H_{α_2} ungefähr gleich stark sind. Man ist so in der Lage, das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten und damit das Aussehen der Linie H_α weitgehend zu verändern, ohne die Gesamtbreite des Linienkomplexes wesentlich zu beeinflussen. Letztere wird erst, wie bekannt, durch Einschalten einer Funkenstrecke mit Kondensatorentladung bedeutend vergrößert. Sieht man von den schwankenden Intensitäten der einzelnen Komponenten ab, so gilt bezüglich der Lage und Struktur der einzelnen Linien die Fig. 3: *A*) bedeutet hier die experimentelle Intensitätsverteilung von H_α[2]), *B*) die theoretische Feinstruktur nach Sommerfeld, wobei die Komponenten, welche nach dem Auswahlprinzip fortfallen würden, punktiert gezeichnet sind. Der Abstand von H_{α_1} und H_{α_2} beträgt nach unseren Messungen: $\Delta\lambda = 0{,}128$ Å.-E., entsprechend $\Delta\nu = 0{,}296\,\text{cm}^{-1}$.

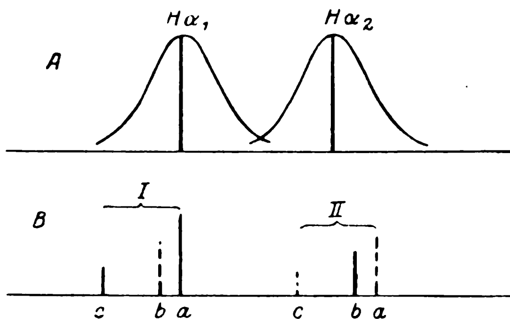


Fig. 3.

§ 2. Die Feinstruktur der Helium-Linien, insbesondere von λ 4686, hat nach dem Vorgang von Paschen[3]) neuerdings Herr Leo bei mir untersucht. Das Ergebnis des Herrn Leo ist in Fig. 4 wiedergegeben: *A*) bedeutet die experimentelle Feinstruktur, *B*) die theoretische nach Sommerfeld, wobei die nach dem Auswahlprinzip verbotenen Linien punktiert gezeichnet sind. Hierzu ist zu bemerken, daß die drei lichtstarken Komponenten den erlaubten Linien Ia, IIb, IIIc von Sommerfeld zugeordnet werden können, wobei die Konstante $\Delta\nu$ innerhalb der Beobachtungsfehler mit dem Wert $0{,}365\ \text{cm}^{-1}$ übereinstimmen würde. Bei dieser Zuordnung sind aber die Intensitätsverhältnisse der andern Komponenten mit dem Experiment kaum vereinbar, wie der Vergleich von Fig. 4 *A*) und *B*) zeigt. Wenn man sich über das

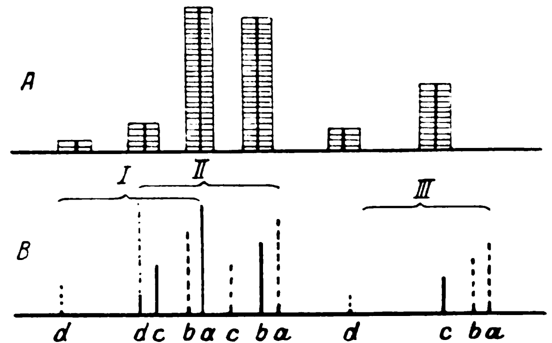


Fig. 4.

Auswahlprinzip hinwegsetzt und die lichtstarken Komponenten den Linien Ia, IIa, IIIa von Sommerfeld zuordnen würde, so würde innerhalb der Beobachtungsfehler für die drei lichtstarken Komponenten die Konstante der Wasserstofflinien $\Delta\nu = 0{,}301\ \text{cm}^{-1}$ gelten; besonders im Hinblick darauf, daß Bowen und Millikan[1]) für die Dublettabstände von Mg_{II}, Al_{III} und S_{VI} auch Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten in ähnlicher Größe wie wir gefunden haben, ist dieser kleinere Wert von $\Delta\nu$ bei *He* vielleicht begründet, doch bedarf dieser Punkt noch weiterer Aufklärung.

Die Ergebnisse des Herrn Leo wurden aus Spektrogrammen, aufgenommen mit großem Rowlandschen Gitter, erhalten, und es wurde das Heliumrohr sowohl mit 50 periodischem Wechselstrom, als mit Funkenentladung und Kapazität betrieben. Die Aufnahmen von Leo sind in bester Übereinstimmung mit den Gleichstromaufnahmen von Paschen. Die Funkenaufnahmen Paschens dagegen werden nach Leo durch das Goldsteinsche Bandenspektrum des Heliums überlagert. Insbesondere ist die 5. Bandenlinie der *P*-Reihe: 4685,308[2]), von Paschen in seiner Veröffentlichung als Feinstrukturkomponente von *He* 4686 angesprochen worden. Paschens Messungen von $\Delta\nu$ fußen

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **67**, 388, 1922; **74**, 575, 1924.
2) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **74**, 575, 1924.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.

1) J. S. Bowen and R. A. Millikan, Phys. Rev. **25**, 301, 1925.
2) W. E. Curtis and R. G. Long, Proc. Roy. Soc. A. **108**, 515, 1925.

hauptsächlich auf dieser als Bandenlinie erkannten lichtstarken Komponente, die übrigens bei keiner anderen zu der Serie gehörenden Linie beobachtet wurde, und man wird daher diesen genauen Messungen von Paschen kaum noch Überzeugungskraft beimessen können. Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Paschen legt dieser auf seine Funkenaufnahmen selbst keinen Wert mehr.

Diskussion.

Herr Paschen: So wichtig auch die Funkenstruktur der Linie *He* II 4686 für die Einordnung der Feinstrukturbilder aller Linien dieses Spektrums in das von Sommerfeld relativistisch ergänzte Bohrsche System der Serien war, so muß man doch nach der Diskussion von Kramers über die Einwirkung elektrischer Felder heute das Gleichstrombild als das ungestörtere ansehen. Nach Kramers sind meine Befunde zu verstehen, wenn bei der Funkenerregung etwa 300, beim Gleichstrom etwa 100 Volt/cm wirksam waren. Die von mir beobachtete Komponente IIIa im Funkenbild dürfte hauptsächlich [1]) zum Gebilde 4686 gehören, da bis in weite Entfernung davon keine Bandenlinien vorhanden waren. Wenn die benachbarten Banden stärker werden, was vom Druck und den Entladungsbedingungen abhängt, verschwindet 4686. Gelegentlich der Photometrierung wurde die Komponente IIIa dadurch verdächtig, daß ihre Intensität relativ zu den anderen Komponenten wechselte, und weil sie etwas schmäler war. Das erstere ist durch Kramers verständlich geworden, da die elektrischen Störungsfelder wohl verschieden sein konnten. Die Lagerung der Komponenten im Gleichstrombild ist mit der Theorie von Sommerfeld und dem theoretischen Wert von $\Delta\nu_H = 0{,}36\ \mathrm{cm}^{-1}$ verträglich, aber nicht mit dem Gehrckeschen Wert $0{,}29\ \mathrm{cm}^{-1}$. Ebenso fügen sich die Feinstrukturen und die Wellenlängenwerte der übrigen Linien von *He* II der Theorie von Sommerfeld, wie in meiner Arbeit gezeigt wurde. Wichtiger als die Komponente IIIa scheint mir die Aufklärung darüber, weshalb im Gleichstrombild die Komponente IIb stärker erscheint als Ia, ferner die relative Stärke der verbotenen IIId, deren Intensität übrigens auch auf verschiedenen Aufnahmen variabel erscheint.

Herr Joos: Was ist aus der Sommerfeldschen Komponente IIIc geworden? Man tut der Theorie doch unrecht, wenn man eine beobachtete starke Linie einer Komponente zuordnet, die nach der Theorie, wenn überhaupt, so doch nur ganz schwach vorhanden sein soll, während für die von der Theorie geforderte starke Komponente dann keine Beobachtung mehr übrigbleibt.

Herr Sommerfeld: Die Gehrckesche Deutung, in der die erlaubte Komponente IIIc ganz unterdrückt wird, muß ich ebenso wie Herr Joos ablehnen. Was die Komponente III a, b betrifft, so äußerte Herr Paschen schon vor Jahresfrist brieflich Verdacht gegen sie, weil sie etwas schmäler ist als die anderen Komponenten und in der Intensität etwas wechselt. Das würde also mit der Annahme von Herrn Gehrcke zusammentreffen, wonach hier eine *He*-Bandenlinie beigemischt sein könnte. Daß die Komponente IIIa, b auf den Paschenschen „Funken"-Aufnahmen ganz fehlen sollte, ist unwahrscheinlich, da auch die anderen verbotenen Komponenten mit merklicher Intensität erscheinen.

Herr Smekal: Es wäre wohl von besonderem Interesse, wenn der Herr Vortragende zu den Einwendungen gegen seine Messungen mit der Lummer-Platte Stellung nehmen würde, welche jüngst von Herrn van Cittert in den Annalen veröffentlicht worden sind und zu einer Unterschätzung der Dublettabstände von maximal 30 Proz. führen sollen. Hierbei wird unter anderem auch einer Berücksichtigung des Linienfußes bzw. des kontinuierlichen Untergrundes eine wesentliche Rolle zugeschrieben, während der Herr Vortragende diesen früher als belanglos bezeichnet hat.

Herr Gehrcke: Die Zuordnung der Komponenten ist wohl jetzt anders anzusehen als zuvor, denn es hat sich herausgestellt, daß das Funkenspektrum des Heliums bei 4685,308 eine lichtstarke Bandenlinie enthält, die mit der Linie 4686 nichts zu tun hat, aber hauptsächlich von Paschen für die Messungen der Konstanten benutzt wurde. Die Frage, ob unter dieser Bandenlinie 4685,308 noch eine lichtschwache Komponente von 4686 verborgen ist, hat Herr Leo geprüft, doch ergab der photometrische Vergleich der Intensitäten aufeinander folgender Bandenlinien nichts Derartiges. Bezüglich der Arbeit von Herrn van Cittert möchte ich nur bemerken, daß der Haupteinwand, wir hätten die Ungleichmäßigkeiten der Abstände der Interferenzmaxima unberücksichtigt gelassen und deshalb wären in unseren Zahlen Unsicherheiten von 30 Proz. möglich, hinfällig ist, denn wir haben tatsächlich die Ungleichmäßigkeiten der Interferenzabstände stets beruchsichtigt.

---

1) Die Möglichkeit, daß auch von der stärkeren Bandenlinie 4685,309 (Curtis) Schwärzung vorhanden war, muß zugegeben werden. (Anm. bei der Korr.)

G. Hansen (Jena), Die Feinstruktur der Wasserstofflinien.

1. Einleitung.

Über die Feinstruktur der Wasserstofflinien wird hier nochmals gesprochen, weil allen bisher publizierten Messungen methodische Fehler vorgeworfen wurden und der Gegenstand deshalb von Interesse ist, weil die Struktur der H_α den einfachsten beobachtbaren Fall relativistischer Feinstruktur darstellt. Auf die Berücksichtigung aller Fehlerquellen wurde besonderer Wert gelegt, es kann hier aber nur auf die Methoden und Resultate eingegangen werden.

2. Methode.

Als Lichtquelle diente ein Glasrohr von 1,5 m Länge und 9 bzw. 7 mm lichter Weite, dessen mittlerer dünnwandiger Teil in flüssiger Luft gekühlt ist. Das Dewargefäß erlaubt auch transversale Beobachtung. Zum Betrieb dient Gleichstrom; die Röhre ist gefüllt mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff, dem aus technischen Gründen einige Prozent Sauerstoff zugefügt wurden. Bei Drucken unter 0,04 mm ist eine Wehneltkathode zum Aufrechterhalten der Entladung notwendig.

b) Zur Zerlegung des Spektrums wurde die Lummer-Gehrcke-Platte benutzt. Es standen drei verschiedene Platten der Firma C. Zeiss, Jena, zur Verfügung; 16 und 26 cm lang, 4,5 mm dick; sie ergaben gleiche Resultate.

c) Die Auswertung der Platten erfolgt in einem Registrierphotometer nach P. P. Koch.

Auf jeder Platte wurden etwa 8 Ordnungen gemessen. Die maximale Abweichung der an den Ordnungen einer Platte gewonnenen Einzelwerte vom Mittel betrug in keinem Falle mehr als $\pm$ 1 Proz. Ein systematischer Gang der Werte von Ordnung zu Ordnung konnte nicht festgestellt werden.

3. Ergebnis.

a) Fig. 1 zeigt eine von H_α gewonnene Registrierkurve. Die kurzwellige Gruppe weist eine augenfällige Unsymmetrie im Sinne flacheren Abfalls nach langen Wellen auf. Sämtliche Kurven von H_α mit drei verschiedenen Lummerplatten bei Drucken zwischen 0,2 und 0,015 mm und Stromdichten zwischen 0,2 und 0,04 Amp./cm², mit und ohne Sauerstoffzusatz, bei Quer- und Längs-Beobachtung zeigen den gleichen Charakter.

b) Von $\alpha \to \beta \to \gamma$ zeigt sich eindeutig eine Zunahme des gemessenen $\Delta\nu$. Es ist bei Aufnahmen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, der größte abgelesene Einzelwert jeder Linie kleiner als der kleinste der folgenden.

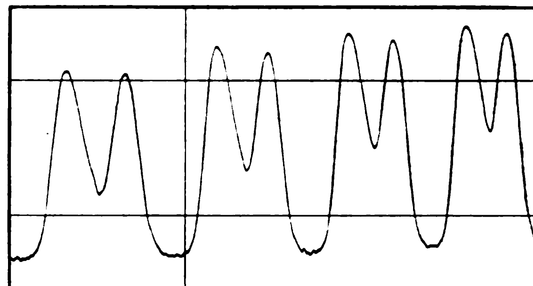


Fig. 1. H_α.

c) Das Intensitätsverhältnis $\frac{I_k}{I_l}$ der Dublettgruppen ist von Druck und Stromdichte abhängig, besonders stark bei H_α. (Nur diese wurde bisher eingehender untersucht.) Auf diese Tatsache hat schon 1921 Gehrcke hingewiesen. Tabelle I zeigt, wie genau $\frac{I_k}{I_l}$ dem Druck folgt. Die Stromstärke ist nahezu gleich. Ob der Gang in $\Delta\nu$ reell ist, ist nicht sicher.

Tabelle I.

Nr der Aufnahme	$\frac{J_k}{J_l}$	$\Delta\nu$	p	$\frac{Amp}{cm^2}$
123a	1,00	0,316	0,23	0,039
123b	1,05	0,318	0,13	0,039
126a	1,06	0,319	0,10	0,039
126b	1,07	0,320	0,09	0,039
124	1,08	0,320	0,08	0,039
121	1,15	0,317	0,035	0,042
131	1,29	0,313	0,015	0,047

4.

a) Die Sommerfeldsche Theorie der Feinstruktur verlangt zunächst im Falle der vollständigen Abwesenheit störender elektrischer Felder Dubletts von zunehmendem Abstand.

Tabelle II.

	$\Delta\nu$ theor	gef. Abw.
α	0,329	— 4 Proz.
β	50	— 8 Proz.
γ	57	
δ	60	
ε	62	

b) Es sind bei jeder elektrischen Anregung der Atome elektrische Felder wirksam: der Potentialgradient innerhalb der positiven Säule, in der beobachtet wird, und zwischenmolekulare Störungsfelder unbekannter Größe.

Der Einfluß eines konstanten und homogenen elektrischen Feldes ist von Kramers in

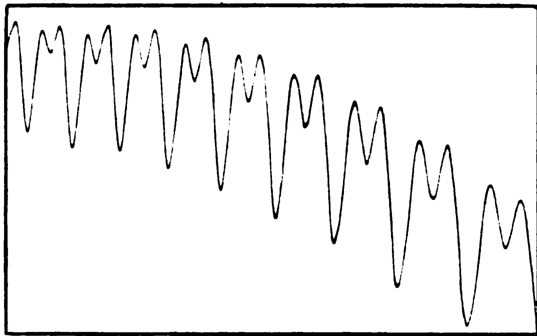


Fig. 2. H_ε.

den Grenzfällen starker und schwacher Felder ausgeführt worden. Für schwache Felder geht die Aufspaltung quadratisch mit der Feldstärke und mit der fünften Potenz der Hauptquantenzahl; im anderen Falle, der bereits von Epstein behandelt war, gehen Feldstärke und Hauptquantenzahl linear ein. Kramers hat die Intensitäten für beide Fälle berechnet, im letzteren

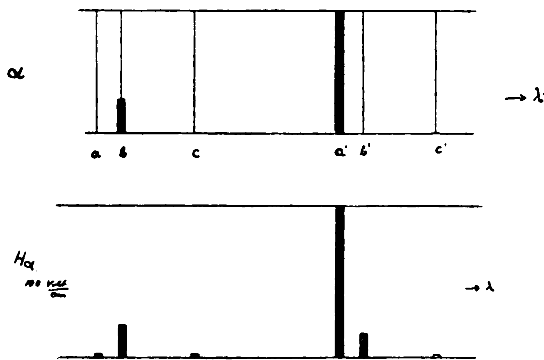


Fig. 3.

stimmen sie gut mit der Erfahrung überein, im anderen konnten sie noch nicht geprüft werden.

Aus der Tatsache, daß H_ε noch als gut getrenntes Dublett aufgenommen werden konnte (Fig. 2), läßt sich der Schluß ziehen, daß die wirksame Feldstärke im Mittel jedenfalls kleiner als 100 V/cm war.

Bei H_α tritt aber bei 100 Volt noch keine Aufspaltung oder Verschiebung ein, es erhalten nur die sonst verbotenen Komponenten merkliche Intensität. Fig. 3 zeigt die Intensitäten bei 100 Volt nach Kramers.

c) 1. Die beobachtete Intensitätsverteilung widerspricht Fig. 3. Es versagt also entweder die Theorie für diesen Fall, oder die zeitlich inkonstanten und räumlich inhomogenen Felder wirken anders als homogene.

2. Die zwischenmolekularen Felder nehmen zu mit Stromdichte und Druck. Die Komponente b' nimmt mit wachsender Feldstärke wahrscheinlich schneller an Intensität zu als c, da b' im endgültigen Effekt die starke Mittellinie mitliefert. Andererseits ist b' von a' nicht zu trennen. So ist zu verstehen, daß die langwellige Gruppe des H_α-Dubletts mit wachsendem Druck und wachsender Stromdichte relativ zur kurzwelligen Gruppe an Intensität gewinnt.

3. Die Linie, welche die beobachtete Unsymmetrie erklären kann, nämlich c, liefert nach

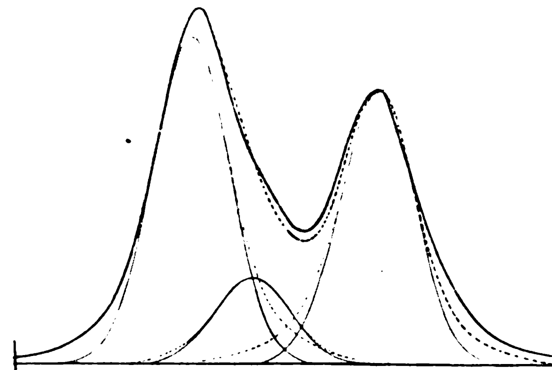


Fig. 4. H_α.

Kramers nur eine p-Komponente. Wenn das Entladungsfeld diese Linie hervorruft, muß die Unsymmetrie bei Querbeobachtung in verschiedenen Polarisationsrichtungen verschieden, auch $\Delta\nu$ anders werden. Es zeigt sich bei einer größeren Anzahl von Aufnahmen kein meßbarer Unterschied zwischen den Polarisationsrichtungen. Daraus ist zu schließen, daß der Potentialgradient der positiven Säule unter den benutzten Bedingungen ohne Einfluß auf die Struktur der H ist. Ob für die anderen Linien das gleiche gilt, konnte noch nicht nachgewiesen werden.

4. Da so das Vorhandensein von c durch Unsymmetrie nachgewiesen, das Mitwirken von b' durch die Druckabhängigkeit von $\frac{I_k}{I_l}$ wahrscheinlich gemacht ist, muß ihr Einfluß auf den zu messenden Gruppenabstand diskutiert werden. — Die Intensität von c läßt sich durch analytische Zerlegung der Intensitätskurve annähernd abschätzen. Dazu muß die Registrierkurve entzerrt werden (Fig. 4). c bewirkt in diesem Falle eine Verschiebung des Maximums der k-Gruppe um ungefähr 4 Proz. Da aber

zur Beurteilung des Intensitätsverhältnisses a'/b' jeder Anhaltspunkt fehlt, so ist ein Schluß auf den wahren Dublettabstand aus den Aufnahmen nicht zu ziehen. Es besteht die Hoffnung, durch Kühlung mit flüssigem Wasserstoff die Dopplerverbreiterung der Linien so weit zu unterdrücken, daß a' und b' sich analytisch trennen lassen.

1. $\Delta\nu$ steigt von $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ entsprechend der Theorie;
2. die Unsymmetrie deutet auf komplexen Bau im Sinne der Theorie;
3. die Druckabhängigkeit von $\frac{I_k}{I_l}$ ist auf Grund der Theorie verständlich.

Diskussion.

Herr Gehrcke: Ich möchte die Gelegenheit ergreifen, den Vortragenden zu seinen schönen Ergebnissen zu beglückwünschen. Soviel ich sehe, will er aus seinen Messungen noch keinen Schluß auf $\Delta\nu$ ziehen,. doch die gemessenen Zahlen sind wieder kleiner als der Wert, den man zu finden erwartet.

Herr Paschen: Daß die kurzwellige Komponente an Intensität überwiegt, würde wohl analog dem Gleichstrombilde der Linie 4686 des *He* II sein, wo die Komponente IIb intensiver ist als Ia. Ebenso ist es bei allen beobachteten Linien der zugehörigen Serie.

Herr Hansen: Ich möchte noch zu der kürzlich erschienenen Arbeit des Herrn van Cittert, die Herr Smekal[1]) vorhin erwähnte, bemerken, daß die wesentlichen Fehlerquellen, von denen in dieser Arbeit die Rede ist, von mir berücksichtigt wurden. Der nicht-linearen Dispersion der Lummer-Gehrcke-Platte ist wohl von allen Autoren nach irgendeinem Verfahren Rechnung getragen worden. Was die durch mangelhafte Auflösung entstehende Verbreiterung der Interferenzstreifen und die dadurch bedingte verstärkte Schrumpfung betrifft, so kann dieser Effekt nur bei Aufnahmen mit schlechter Trennung der zu messenden Linien beträchtlich werden. Berechnen läßt sich der Effekt zwar, es ist aber gerade bei der Lummer-Gehrcke-Platte das Auflösungsvermögen häufig kleiner, als es theoretisch sein sollte wegen der mangelhaften Beschaffenheit der Platte. In einem solchen Falle würden also Dublettabstände stets zu klein gemessen werden. Da aber das Auflösungsvermögen sich von Ordnung zu Ordnung ändert, müßte sich ein Gang in den Messungen an verschiedenen Ordnungen zeigen.

1) Oben S. 677.

H. Hellmann u. H. Zahn (Kiel), Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante gutleitender Elektrolytlösungen. (Vorgetragen von H. Zahn.)

Für die Theorie der Lösungen ist die Beantwortung der Frage, ob und wie die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels durch Auflösen eines Elektrolyten geändert wird, von großer Bedeutung. Aber erst in neuester Zeit ist dieses experimentell schwierig zugängliche Problem von Walden[1]) und seinen Mitarbeitern für verdünnte Lösungen erfolgreich in Angriff genommen worden. Je höher jedoch die Konzentration und damit im allgemeinen die Leitfähigkeit wird, um so mehr wachsen die Schwierigkeiten; Lösungen von einem Leitvermögen $\sigma = 10^{-3}$ zu untersuchen, dürfte nach den bisher bekannten Methoden völlig unmöglich sein.

Bekanntlich darf man Erfolge nur bei sehr hohen Frequenzen erwarten, wenn die Intensität der Verschiebungsströme mit der der Leitungsströme wenigstens vergleichbar wird. Aus diesem Grunde scheidet die prinzipiell einwandfreieste Methode, in der Brücke mit Kompensation des Leitvermögens nach Nernst zu messen, hier aus, da sie sich nicht für so kurze Wellenlängen ausgestalten läßt. Auch das Verfahren der Wellenlängenbestimmung, z. B. nach Drude, versagt bei guter Leitfähigkeit wegen der außerordentlich starken Absorption. Die sogenannte zweite Drudesche Methode, bei der ein Paralleldrahtsystem einseitig durch einen Flüssigkeitskondensator begrenzt ist, wird, wenn der Kondensator groß ist, schon bei geringer Leitfähigkeit unempfindlich gegen Kapazitätsänderungen oder, wenn er klein gehalten ist, so stark gedämpft, daß damit Resonanzmessungen unmöglich werden. Eine glückliche Abänderung der Resonanzmethode haben Walden, Ulrich und Werner angewandt, indem sie einen kleinen Kondensator mit der zu untersuchenden Lösung parallel zu einem verhältnismäßig großen Luftkondensator legten, an dem die Kapazitätsänderungen kompensiert werden; damit waren noch Messungen bei einem Leitvermögen von etwa 10^{-4} möglich.

Vor einiger Zeit hat der eine[2]) von uns ein Verfahren angegeben, um mittels der von Herrn Schaefer untersuchten Beugungserscheinungen an dielektrischen Zylindern Unterschiede der Dielektrizitätskonstante gleichleitender Flüssigkeiten zu erkennen, wobei solche noch bei sehr viel höheren Leitfähigkeitsbeträgen nachweisbar sind, doch bieten sich bisher keine Aussichten,

1) P. Walden, H. Ulrich u. O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chem. **115**, 177, 1925; **116**, 261, 1925.
2) H. Zahn, Zeitschr. f. Physik **31**, 362, 1925.

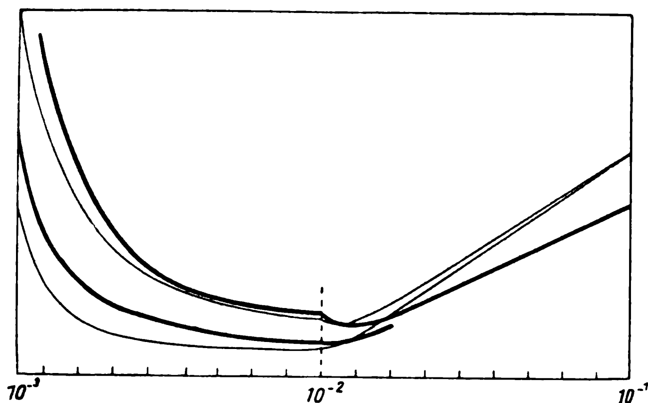
auf diesem Wege quantitative Ergebnisse zu erhalten.

Wir haben daher ein neues Verfahren in Angriff genommen, das in der Anordnung mit der zweiten Drudeschen Methode Ähnlichkeit hat, nur wird gerade die Dämpfung, die dort so störend wirkt, an Stelle der Resonanzeinstellung zur Messung der Dielektrizitätskonstante verwendet. Daß dies prinzipiell möglich sein muß, ersieht man schon beim quasistationären Schwingungskreis, wo der Dämpfungsfaktor $R/2L$ sich auch durch $\omega^2 CR$, also in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante darstellen läßt. Ist dem Kondensator ein Widerstand parallel geschaltet, so werden die Formeln etwas komplizierter; es läßt sich aber leicht berechnen[1]), daß unter geeigneten Bedingungen eine Dämpfungsmessung empfindlicher gegen Kapazitätsänderung sein kann als eine Resonanzeinstellung. Bei der hier erforderlichen Anwendung kurzer Wellen fällt die vereinfachende Annahme quasistationärer Strömung natürlich weg, aber die Abhängigkeit der Dämpfung von der Dielektrizitätskonstante bleibt, wenn auch in anderer Form, bestehen. Formeln, die einen Zusammenhang ergeben, finden sich auch schon bei Drude und bei Coolidge[2]), doch keine Hinweise dafür, daß sie zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstante besonders günstig sein können. Wir glauben daher die von uns diskutierte und auch zuerst angewandte Methode mit Recht als eine neue, speziell für die Untersuchung gutleitender Flüssigkeiten geeignete bezeichnen zu können.

Im Gegensatz zu den bisherigen Hochfrequenzmethoden ist es nicht erforderlich, mit besonders kleinen Kondensatoren zu arbeiten. Wohl gibt es bei gegebener Wellenlänge für jede Leitfähigkeit eine optimale Kondensatorgröße, doch genügt es, sie so zu wählen, daß das System für jede Leitfähigkeit schwingungsfähig bleibt, sie darf also nicht zu klein sein. Eine Unbequemlichkeit des Verfahrens ist es, daß die Anordnung nicht durch Anwendung isolierender Flüssigkeiten geeicht werden kann, sondern daß die Dielektrizitätskonstante absolut bestimmt wird; dies erfordert eine besonders genaue Messung aller vorkommenden Größen, was gerade bei nichtquasistationären Systemen erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Dagegen kann man verschiedene Flüssigkeiten von gleichem Leitvermögen hinsichtlich ihrer Dielektrizitätskonstante untereinander vergleichen.

Die erforderlichen Beziehungen zwischen den einzelnen Größen, welche die Dämpfung des Systems bedingen, kann man für ein Paralleldrahtsystem nach den Methoden der Kabeltheorie gewinnen, die auf die Lecherdrähte wohl zuerst von Herrn Wuckel[1]) angewendet worden ist. Die ziemlich umständliche Berechnung wird wesentlich vereinfacht, wenn man annimmt, daß im Kondensator der Verlauf der Kraft- und der Stromlinien derselbe ist, welche Forderung sich allerdings experimentell nicht vollkommen erfüllen läßt, da zur Vermeidung störender Reflexionen die leitende Lösung metallisch eingeschlossen sein muß.

Hinsichtlich der experimentellen Anordnung ist zu bemerken, daß das System erregt wird durch hochfrequente Schwingungen, die nach der Methode von Barkhausen und Kurz hervorgebracht werden. Die Stromamplitude im Resonanzfall wird verglichen mit der, die man bei Ersatz des Flüssigkeitskondensators durch einen Widerstandsdraht erhält, dessen Induktivität bei der Berechnung mit zu berücksichtigen ist. Da es auf exakte Messung der Amplituden ankommt, müssen variable Übergangswiderstände, wie sie beim Verschieben von Brücken unvermeidlich sind, vollkommen vermieden werden.



In dem projizierten Kurvenbild — Figur — bedeuten in den fein ausgezogenen Kurven die Ordinaten die theoretisch berechneten Resonanzausschläge, die Abszissen die zugehörigen Leitfähigkeiten der Kondensatorfüllungen von $\sigma = 0{,}001$ bis $0{,}1$; dabei ist die obere der beiden Kurven für eine konstant angenommene Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 81$, die untere für $\varepsilon = 50$ erhalten[2]). Das Dekrement des Systems bei Füllung des Kondensators mit einer vollkommen leitenden Flüssigkeit ist dabei $= 0{,}05$ gesetzt; ebenso im Anschluß an die experimentell getroffenenen Verhältnisse ist die Kapazität

1) An Stelle von C tritt der Ausdruck $C \cdot W/(W+R)$, R ist zu ersetzen durch $(R+L/WC)$, wo W den im Kondensator enthaltenen Widerstand der Lösung bedeutet.

2) W. P. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 159, 1899.

1) G. Wuckel, Ann. d. Phys. **73**, 427, 1924.

2) Die Knicke in den Kurven bei $\sigma = 0{,}01$ sind durch die Änderung des Abszissenmaßstabes bedingt.

des ungefüllten Kondensators = 0,134 cm, die Wellenlänge der erregenden Schwingung = 94 cm gesetzt.

Für beide Kurven ($\varepsilon = 81$ und $\varepsilon = 50$) nähern sich die Ausschläge für sehr kleine und sehr große Leitfähigkeiten gemeinsamen Grenzwerten; im Zwischengebiet verlaufen die Kurven stellenweise erheblich getrennt, so daß Unterschiede zusammengehöriger Ordinaten von über 100 Proz. über einen ziemlich ausgedehnten Leitfähigkeitsbezirk vorkommen. Dieses Ordinatenverhältnis im empfindlichen Teil der Kurven hängt in hohem Maße von dem Dekrement des Kreises ohne Berücksichtigung der Kondensatordämpfung ab; im Grenzfalle — äußeres Dekrement = 0 — treten Ausschlagsverhältnisse von über 6 : 1 auf. Die Anordnung wird also um so empfindlicher für Änderungen der Dielektrizitätskonstante, je kleiner die Verluste außerhalb des Kondensators gehalten werden.

Für die Lage des Dämpfungsmaximums bzw. des Amplitudenminimums gilt mit großer Annäherung die einfache Beziehung $60\,\sigma_{\min} = \varepsilon/\lambda$; sie ist also unabhängig von der Größe des verwendeten Kondensators, solange dieser nicht sehr klein ist; wohl aber hängt die Schärfe des Minimums von der Kondensatorgröße ab. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante aus dieser Beziehung, die unabhängig von den Konstanten des Systems ist, ist nur mit sehr geringer Genauigkeit möglich (ca. 10 Proz.), da das Minimum außerordentlich flach ist. Mit viel größerer Genauigkeit[1]) kann man Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungen durch die Größe der Ausschläge im Minimum vergleichen; um aber Absolutwerte zu erhalten, ist die Kenntnis der Konstanten des Systems erforderlich.

Das geeignetste Meßgebiet liegt links des Minimums; es rückt nach um so höheren Leitfähigkeiten, je kürzer die verwendete Wellenlänge ist. Für die kürzesten nach der Barkhausen-Methode herstellbaren Wellen liegt es für $\varepsilon = 81$ bei $\sigma = 0{,}05$. Da die unmittelbare Nachbarschaft rechts des Minimums, wenn auch weniger gut, doch noch brauchbar ist, so dürfte die derzeitige Anwendungsgrenze der Methode nicht weit von $\sigma = 0{,}1$ liegen, was etwa dem Leitvermögen einer 5proz. $NaCl$-Lösung entspricht. Dies gilt natürlich nur für Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante; bei anderen liegt die Grenze entsprechend tiefer, was insofern keine Rolle spielt, weil dort entsprechend geringere Leitfähigkeitsbeträge erreicht werden.

Bei sehr hohen Werten des Leitvermögens (bezogen auf die verwendete Wellenlänge) spielt die Änderung der Dielektrizitätskonstante selbst in sehr weiten Grenzen keine Rolle mehr, was eventuell für die Untersuchung von Leitfähigkeiten bei hohen Frequenzen von Bedeutung sein kann.

1) Ca. 2—3 Proz.

Die bisherigen Versuche haben eine befriedigende Bestätigung der gezogenen Schlußfolgerungen ergeben. Dies zeigt z. B. das stark ausgezogene Kurvenpaar; die obere Kurve ist aufgenommen an wäßrigen KCl-Lösungen, die untere an Lösungen von KCl in einer Aceton-Wassermischung, deren Dielektrizitätskonstante ohne Salzzusatz = 50 war. Das Aussehen dieses Kurvenpaares entspricht ziemlich nahe dem berechneten; eine Übereinstimmung ist gar nicht zu erwarten, da ja Änderungen der Dielektrizitätskonstante durch Salzgehalt eintreten werden. Befremdlich erscheint die Verdrehung des beobachteten Kurvenpaares gegen das berechnete; hier macht sich der verschiedene Einfluß der Kopplung an den Erregerkreis bemerkbar, der davon abhängt, ob der Flüssigkeitskondensator vorwiegend als Kapazität oder als Leiter wirkt.

Daß man mit dieser Methode in den empfindlichen Meßbezirken bei gutleitenden Lösungen auch kleine Änderungen der Dielektrizitätskonstante nachweisen kann, haben wir durch Vergleich mit Lösungen mit geringen Acetonzusätzen geprüft. Zahlenmäßige Versuchsergebnisse hoffen wir in einer späteren Mitteilung geben zu können; einige Fragen, wie die Erprobung einer ganz einwandfreien Kondensatorform, die genaue Messung aller vorkommenden Bestimmungsgrößen, sind noch nicht soweit geklärt, daß Absolutwerte für die Dielektrizitätskonstante gutleitender Lösungen schon mitgeteilt werden können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Nachrichtenabteilung der Torpedoinspektion der Reichsmarine sind wir für Unterstützung durch Verfügungstellung von Apparaten zu großem Danke verpflichtet.

F. Hund (Göttingen), Isotropes Ion und Bau der Molekeln und Kristallgitter.

Den chemischen Kräften, d. h. den Kräften, die die Bestandteile einer Molekel oder eines Kristallgitters zusammenhalten, schreiben wir heute elektrische Natur zu. Bei einer Anzahl chemischer Verbindungen nehmen wir an, daß ihre Molekeln nicht aus neutralen Atomen, sondern aus Ionen bestehen; die Kräfte, die die Molekeln zusammenhalten, sind dann einfach die elektrostatischen Anziehungen der geladenen Ionen[1]). Eine quantitative Bestätigung findet

1) S. bes. W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

die Annahme, daß Ionen die Bausteine vieler Stoffe sind, durch die Gittertheorie[1]); es zeigt sich nämlich, daß die berechnete Energie eines Gitters mit der aus thermochemischen Daten erschlossenen übereinstimmt. Die einzigen Eigenschaften der Ionen, die für die Rechnung benutzt werden, sind die aus ihren Ladungen folgende Anziehung oder Abstoßung, ferner eine Abstoßung, die formal durch den einfachen Ansatz $\frac{b}{r^n}$ im Potential zweier Ionen dargestellt wird. Um auch die Energien von Molekeln im Gaszustand quantitativ richtig zu erhalten, berücksichtigen Born uud Heisenberg[2]) eine weitere Eigenschaft der Ionen, ihre Polarisierbarkeit durch ein elektrisches Feld. Durch ein solches Feld wird in erster Näherung in einem Ion ein Dipol induziert, dessen Stärke dem Feld proportional ist; den Proportionalitätsfaktor α benutzten Born und Heisenberg als Maß der Polarisierbarkeit.

Diese einfache Vorstellung vom Bau vieler Molekeln und Kristallgitter sei hier übernommen; sie schreibt dem Ion als Eigenschaften nur zu: die Ladung Ze, die Polarisierbarkeit α und je zwei Ionen eine durch b und n $\left(\text{im Glied } \frac{b}{r^n}\right)$ gekennzeichnete Abstoßung. Ein solches Ion hat im freien Zustand keine Vorzugsrichtung, es ist isotrop. Natürlich machen wir uns damit ein sehr idealisiertes Bild, das für manche Erscheinungen wohl zu grob ist. Es besteht aber die Aufgabe, diese Vorstellung vom isotropen Ion zunächst rein durchzuführen; nur so kann man ihre Grenzen erkennen.

Während für die Energien der Molekeln und Gitter diese Vorstellung hinreichende Übereinstimmung mit der Wirklichkeit lieferte, schien es zunächst, als seien die Gestalten der Molekeln und die Gittertypen nur mit einer Struktur der Ionen, also einer Abweichung von der Isotropie zu erklären. Im Folgenden soll jedoch gezeigt werden, daß auch die Vorstellung vom isotropen Ion zu verschiedenen Formen der Molekel und zu verschiedenen Gittertypen führt und gerade zu denen, die in Wirklichkeit häufig vorkommen. Dazu legen wir uns die Frage vor: Welche Gestalt hat eine Molekel oder welchen Typus hat ein Gitter, das aus Ionen mit den durch Z, b, n und α gekennzeichneten Eigenschaften besteht?

Ohne Berücksichtigung von α sind die Kräfte in der Molekel oder im Gitter reine Zentralkräfte, sie führen auf solche Formen, bei denen gleichgeladene Ionen einander möglichst fern, ungleichgeladene möglichst nahe kommen. Das gibt ziemlich regelmäßige Formen. Ein doppelt negativ geladenes Ion und zwei einfach positiv geladene Ionen (Typus H_2O) z. B. geben theoretisch eine stabförmige Molekel mit dem zweifach geladenen Ion in der Mitte zwischen den einfach geladenen. Berücksichtigen wir jedoch die Polarisierbarkeit, so zeigt sich, daß das Minimum der Energie bei einer geknickten Anordnung liegt, wenn nur α hinreichend groß ist[1]). Beim Typus H_3N erhalten wir ohne α eine ebene Anordnung, wo N im Mittelpunkt des aus den H gebildeten gleichseitigen Dreiecks liegt; mit Berücksichtigung von α erhalten wir eine Pyramide. Wir verstehen also die durch andere Erscheinungen (Bandenspektra, elektrische Momente) wahrscheinlich gemachten Abweichungen von der symmetrischsten Gestalt der Molekel als eine Folge der Polarisierbarkeit der Ionen.

Der Gestalt der Molekel entspricht im festen Zustand der Gittertyp. Unsere Frage nach dem für bestimmte Z, b, n, α stabilsten Gittertyp führt zugleich zu einer Klassifikation der Gitter unter physikalischen Gesichtspunkten. Die Gitter, deren Bausteine nicht Ionen, sondern neutrale Atome sind, lassen wir fort; wir betrachten also nur Ionengitter. Ohne Berücksichtigung von α erhalten wir theoretisch Anordnungen, bei denen ungleichgeladene Ionen einander möglichst nahe kommen und gleichgeladene möglichst voneinander entfernt liegen. Das sind die „Koordinationsgitter", bei denen jedes Ion regelmäßig von den Nachbarn umgeben ist. Die Berücksichtigung von α kann auf Formen führen, die nicht Koordinationsgitter sind. Durch die Ladung der Ionen wird die chemische Formel, d. h. das Zahlenverhältnis der Ionen im Gitter bestimmt. Betrachten wir Stoffe mit der Formel XY, die ebensoviel positive wie negative Ionen enthalten, so zeigt eine einfache Überlegung[2]), daß folgende Koordinationsgitter möglich sind: Ein Ion ist von 8 entgegengesetzt geladenen Nachbarn umgeben wie der Mittelpunkt eines Würfels von den Ecken; das gibt den $CsCl$-Typ. Ein Ion ist von 6 Nachbarn umgeben wie der Mittelpunkt eines regelmäßigen Oktaeders von den Ecken; das gibt den $NaCl$-Typ. Ein Ion ist von 4 Nachbarn umgeben (vgl. Tetraeder); das gibt Zinkblende und Wurtzittyp. In welchem dieser Typen kri-

1) S. bes. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Enz. d. math. Wiss. V, 25, Leipzig 1923; § 39.
2) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388, 1924.

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.
2) Für die Begründung dieser und der folgenden Behauptungen muß auf eine demnächst in der Zeitschr. f. Physik erscheinende Arbeit verwiesen werden.

stallisiert nun ein Stoff, dessen Ioneneigenschaften Z und n uns gegeben sind (b beeinflußt nur die Dimensionen)? Theoretisch in dem mit der geringsten Energie; für den Vergleich der Gitter miteinander ist dabei b als konstant anzusehen. Es ergibt sich: für große n ist das Gitter, in dem jedes Ion die meisten Nachbarn hat, am stabilsten; die Reihenfolge ist *CsCl*-, *NaCl*-, *ZnS*-Typ[1]). Für kleine n, wo die Abstoßungen benachbarter Ionen merklich werden, sind die Typen mit geringer Zahl der Nachbarn bevorzugt. Die Fig. 1 zeigt die absoluten Beträge der Energien der einzelnen Typen im willkürlichem Maß in ihrer Abhängigkeit von n.

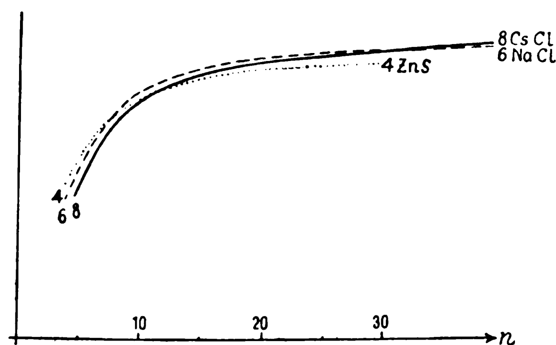


Fig. 1.

Für große n ist der *CsCl*-, für mittlere der *NaCl*-, für niedrige die *ZnS*-Typen am stabilsten.

Tabelle I.

	F	Cl	Br	J		O	S	Se
Li	6	6	6	6				
Na	6	6	6	6	*Mg*	6		
K	6	6	6	6	*Ca*	6	6	6
Rb	8	6	6	6	*Sr*	6		6
Cs	6	8	8	8	*Ba*	6	6	6
Cu		4	4	4	*Zn*	4	4	
Ag		6	6	4	*Cd*	6	4	
Tl		8			*Co*	6		
					Pb		8	

Tabelle I gibt die beobachteten Gittertypen, durch die Zahl der Nachbarn eines Ions gekennzeichnet. Bei einigen Alkalihaloiden können wir den Abstoßungsexponenten aus der Kompressibilität berechnen, wir finden ihn bei den *Cs*-Salzen größer als bei den übrigen. An der Tabelle I fällt uns noch auf, daß die Kationen der Nebenreihen (*Cu Ag*; *Zn*, *Cd*) zu Gittern mit weniger Nachbarn (kleinerem n) neigen.

1) Die beiden *ZnS*-Typen unterscheiden wir hier nicht.

Ganz entsprechend lassen sich Verbindungen der Form XY_2 untersuchen. Wir erhalten zwei Typen: Bei einem hat das eine Ion 8, das andere 4 Nachbarn, CaF_2-Typ. Beim anderen hat das eine 4, das andere 2 Nachbarn, Cu_2O-Typ. Die Zahlen 6 und 3 sind im strengen Koordinationsgitter nicht möglich; eine Form mit diesen Nachbarzahlen, die nahezu Koordinationsgitter ist, ist der Rutiltyp, eine andere der Anatastyp. Fig. 2 gibt die Energien dieser Typen, Tab. II die beobachteten Gittertypen der Stoffe der Formel XY_2.

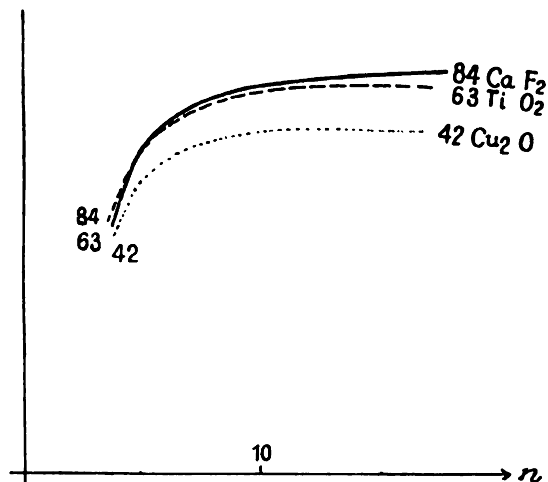


Fig. 2.

Tabelle II.

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2		O_2	S_2	Se_2
					C	*M*		
Mg	63				*Si*			
Ca	84				*Ti*	63		
Sr	84				*Zr*	84	*S*	*S*
Ba	84				*Ce*	84		
					Th	84		
Cd				*S*	*Ge*	63?		
					Sn	63		
					Pb	63		

M bedeutet Molekelgitter, *S* eine nachher zu beschreibende Gitterform. Empirische Belege für den Abstoßungsexponenten n haben wir hier kaum. An der Tabelle fällt uns auf, daß große Kationen zum CaF_2-Typ (84) neigen und daß auch hier die Kationen der Nebenreihe zum Typ mit weniger Nachbarn (kleinerem n) neigen.

Das *M* und *S* in der Tabelle II führt uns nun zur Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen. Ganz entsprechend, wie bei hinreichend großem α die symmetrische Form der Molekel instabil wurde, wird hier das Koor-

dinationsgitter als symmetrischste Gitterform instabil. Ganz allgemein für jedes α die stabilste Form zu finden, dürfte mathematisch kaum durchführbar sein. Wir begnügen uns damit, einige bekannte Gitterformen auf ihre Energie hin zu betrachten. Es bietet sich uns zunächst das Molekelgitter dar. Eine Anzahl Ionen, die zusammen eine Molekel bilden, sind einander mehr benachbart als die anderen. Da die Ionen nicht mehr regelmäßig von Nachbarn umgeben sind, werden sie polarisiert; es treten Kräfte auf, die nicht Zentralkräfte sind, und die Rechnung zeigt, daß die weniger regelmäßige Form des Molekelgitters bei großem α stabiler ist als das Koordinationsgitter. Da es auf das Verhältnis von α zu einem Volumen, etwa dem der Gitterzelle ankommt, ist es verständlich, daß Molekelgitter z. B. bei HCl und CO_2 empirisch festgestellt sind. Dort ist ein Ion sehr klein und kann daher dem anderen, stark polarisierbaren, sehr nahe kommen.

Noch eine andere gelegentlich vorkommende Gitterform ist vielleicht auf die Polarisierbarkeit zurückzuführen. Wir wollen sie Schichtengitter nennen (S in Tab. II) CdJ_2, ZrS, $ZrSe_2$ kristallisieren darin; auch MoS_2 gehört dahin. Die weniger polarisierbaren Ionen (z. B. Cd in CdJ_2) sind regelmäßig in Ebenen angeordnet. Die stärker polarisierbaren (J in CdJ_2) sitzen dicht über und unter diesen Ebenen. Eine solche Folge von drei Schichten wiederholt sich in gleichen Abständen. Die stärker polarisierbaren Ionen sind unregelmäßig umgeben, sie werden einseitig polarisiert. Durch Beispiele läßt sich zeigen, daß dadurch die Energie unter die eines Koordinationsgitters sinken kann.

Die folgende Tab. III stellt die betrachteten Gittertypen noch einmal zusammen.

Tabelle III.

Atomgitter			
Ionengitter	Koordinationsgitter	XY	$CsCl$, $NaCl$, ZnS -Typ
		XY_2	CaF_2, TiO_2, Cu_2O -Typ
		. .	. .
	Molekelgitter		
	Schichtengitter		

Fassen wir zusammen: Die Gestalt der Molekeln und der Gittertyp, in dem ein Stoff kristallisiert, ist im Prinzip durch die Vorstellung des isotropen Ions erklärbar. Man darf also nicht aus dem Gittertyp oder der Molekelform auf eine Struktur des Ions schließen. Daß die isotropen Eigenschaften allein für Gittertyp und Molekelform entscheidend seien, ist damit nicht behauptet.

R. Ladenburg (Berlin), Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene [1]).

Außer dem gewöhnlichen Faradayeffekt, der auf der diamagnetischen Induktionswirkung des Feldes (der Larmorrotation der Elektronenbahnen) beruht, gibt es noch eine spezifische „paramagnetische Drehung der Polarisationsebene", die von paramagnetischen Atomen bzw. Elektronengruppen herrührt: infolge der durch die Temperaturbewegung gestörten Langevinschen Einstellung der Elektronenbahnen im magnetischen Felde ist die Anzahl der relativ zur Feldrichtung positiv rotierenden Elektronen verschieden von der Zahl der im negativen Sinne rotierenden Elektronen. Ihre Differenz ist einerseits nach Langevin ein Maß des Quotienten $\frac{\mu}{T}$, wobei μ das magnetische Moment der Atome, T die absolute Temperatur bedeutet, andrerseits bewirkt dieser Unterschied $\mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+$ nach der Dispersionstheorie eine Drehung der Polarisationsebene, die sich in erster Näherung additiv über die gewöhnlich allein betrachtete diamagnetische Drehung überlagert. Die zusätzliche paramagnetische Drehung ist, im Einklang mit vorliegenden Erfahrungen über die Magnetorotation paramagnetischer Substanzen, charakterisiert durch ein dem gewöhnlichen Faradayeffekt bisweilen entgegengesetztes Vorzeichen — sie ist nämlich proportional $\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wird also negativ, wenn die untersuchte Lichtfrequenz größer als die Eigenfrequenz ν_i der betrachteten Elektronen ist, ferner ist die Frequenzabhängigkeit dieser Drehung offenbar unsymmetrisch zur Eigenfrequenz, im Gegensatz zur diamagnetischen Drehung, die in erster Annäherung proportional $\frac{1}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}$ ist, eine Erscheinung, die als „anomale Rotationsdispersion" an flüssigem Sauerstoff, Lösungen von Co-, Pr- und andern paramagnetischen Salzen, allgemein an vielen im Sichtbaren gefärbten Substanzen beobachtet worden ist.

1) Eine ausführlichere Mitteilung erscheint in der Zeitschrift für Physik.

Schließlich ist der paramagnetische Anteil der Drehung, gerade wie die paramagnetische Suszeptibilität selbst, umgekehrt proportional der absoluten Temperatur — ein besonders charakteristisches Merkmal, das tatsächlich an Salzen seltener Erden wenigstens qualitativ gefunden wurde.

A. Gyemant (Charlottenburg), Durchschlag flüssiger Dielektriken.

Der elektrische Durchschlag eines Isolators besteht darin, daß durch das hohe Feld eine bestimmte Leitfähigkeit erzeugt wird. Die elektrische Leitung äußert sich bekanntlich im allgemeinen als Leitungs- oder Verschiebungsstrom. Da dieser letztere nur innerhalb der Molekeln verläuft, so ist er zeitlich begrenzt und kann insbesondere nicht einer zeitlich konstanten Feldstärke zugeordnet werden. Denkt man sich jedoch die Molekeln in Kettenform angeordnet, so kann ein durch Polarisation gehobenes Ion oder Elektron unter Umständen stärker von der Nachbarmolekel ergriffen werden als von der eigenen. Die Folge ist ein Hinüberspringen des Ions bzw. Elektrons, was sich nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich wiederholen kann. Dadurch entsteht ein sogenannter intermittierender Verschiebungsstrom, der in vielen Fällen den Durchschlag erklären könnte. Ansätze für einen solchen Mechanismus sind von manchen Autoren schon gemacht, ohne ihm etwa bei Flüssigkeiten eine größere Bedeutung beigemessen zu haben. Im folgenden möchte ich den Durchschlag für einen speziellen Fall, nämlich den einer emulsionsartigen Flüssigkeit, erläutern, welcher, wie wir sehen werden, als ein Modell für den soeben besprochenen Mechanismus dienen kann, Wir gehen von einem feuchten Transformatorenöl aus, dessen elektrische Festigkeit mit zunehmender Feuchtigkeit sehr stark abnimmt, wie eine diesbezügliche Experimentalarbeit von Friese zeigt. Ein solches Öl enthält kugelförmige Wasserteilchen, die im Isolator verteilt sind, ebenso wie ein homogener Isolator einer Anhäufung von Molekeln im Vakuum entspricht. Der Polarisation der Einzelmolekeln im Isolator analog wollen wir annehmen, daß sich die Wasserkugeln in Richtung des Feldes strecken, und dem Hinüberspringen der Ionen oder Elektronen soll ein kleiner Funkenübergang zwischen benachbarten Wasserteilchen entsprechen. Damit haben wir tatsächlich ein Modell zu dem vorhin erörterten Mechanismus. Dieses Modell kann aber auch für sich allein abgeleitet und begründet werden. Die Dehnung der Kugeln folgt aus der Tatsache, daß die elektrische Energie eines polarisierten Körpers mit zunehmender Streckung desselben abnimmt. Andererseits wird bei Flüssigkeiten durch denselben Vorgang die Oberflächenkraft wachgerufen: die Streckung nimmt so lange zu, bis Gleichgewicht erreicht ist. Eine exakte Behandlung des Problems dürfte auf manche Schwierigkeiten stoßen; zur Vereinfachung nahm ich an, daß ein Rotationsellipsoid entsteht, welche Annahme natürlich nur annähernd gelten wird. Die einzige unabhängige Variable ist jetzt die Exzentrizität des Ellipsoids. Die Variationen der Oberflächen- und elektrischen Energie sind in diesem Falle leicht anzugeben. Als Ergebnis der Rechnung erhält man das Verhältnis der langen Halbachse zum ursprünglichen Kugelradius als Funktion der angelegten Feldstärke. Mit Zunehmen der letzteren nimmt die Streckung auch zu, wie dies auch zu denken war. Es fragt sich jetzt, wie groß die Streckung bei gegebener Wasserkonzentration, also bei gegebener mittlerer Entfernung der Wasserteilchen sein muß, damit der Durchschlag erfolgt. Man könnte zunächst denken, daß hierfür ein Berühren der Teilchen, also die Ausbildung eines leitenden Kanals notwendig ist. Dem ist aber nicht so, da die Feldstärke an den Spitzen der Ellipsoide eine so hohe wird, daß ein Funkenübergang noch vor der Berührung ermöglicht wird. Führt man die Rechnung durch, so ergibt sich, daß an den Spitzen etwa die 36fache der angelegten Feldstärke herrschen muß, was mehr als hinreichend ist, um den Durchbruch zu bewirken. Hier wäre jetzt noch die Frage zu erörtern, wie die Durchbruchsfeldstärke mit der Funkenstrecke variiert, ein Problem, welches nicht einmal bei Gasen, geschweige denn in Flüssigkeiten gelöst ist. Zur Ausfüllung dieser Lücke nehmen wir einfach an, daß etwa $^2/_3$ der Durchschnittsentfernung durch die Dehnung überbrückt zu werden braucht, um den Durchschlag zu bewirken, eine willkürliche Festsetzung, die dadurch gerechtfertigt ist, daß damit die ganzen theoretischen und experimentellen Kurven zur Deckung zu bringen sind. Errechnet man nämlich aus dem vorhin gefundenen Zusammenhang zwischen Feldstärke und Streckungsgrad den Zusammenhang zwischen Feldstärke und Wasserkonzentration, so erhält man eine Kurve, welche mit der experimentellen von Friese gut übereinstimmt. Beide verlaufen mit abnehmendem Wassergehalt anfangs sehr flach, von etwa 0,1 Promille ab nimmt dann die elektrische Festigkeit plötzlich sehr steil zu. Auch die Absolutwerte stimmen gut überein, der Grenzwert bei hohem Wassergehalt ist bei Friese 22 kV/cm, nach der Theorie 27 kV/cm. Diese Übereinstimmung zeigt, daß der angenommene

Mechanismus bei unserem Modell der richtige sein dürfte, und ermutigt dazu, den Durchschlag durch intermittierenden Verschiebungsstrom auch bei homogenen Dielektriken mehr auszubauen, als dies bisher geschah.

Diskussion.

Herr Mie: Eine Entladung in einer Flüssigkeit setzt voraus, daß zunächst einmal Ionen in genügender Menge vorhanden sind, durch deren Bewegungen irgendwie die Entladung vorbereitet wird. Wenn viele Wassertröpfchen in dem Öl sind, so wird das elektrische Feld die Ionen in ihnen in Bewegung setzen, die Ionen kommen auch in größeren Mengen in den Isolator hinein. Vielleicht wird durch diesen Ionenreichtum das Entstehen einer Entladung sehr erleichtert.

Herr Gyemant: Wenn auch die Ionen des Wassers im Sinne von Herrn Mie auch eine Rolle spielen werden, so spricht die Übereinstimmung zwischen Experiment und der gegebenen Theorie dafür, daß dem von uns angenommenen Mechanismus eine wesentliche Bedeutung zukommt.

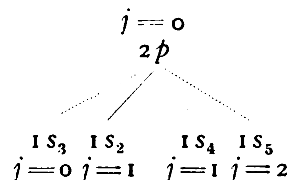
K. W. Meißner (Frankfurt a. M.), Absorption in angeregten Gasen.

Während uns Absorptionsversuche in unerregten Gasen und Dämpfen Aufschluß über den Normalzustand der betreffenden Atome geben können, lassen sich aus Absorptionsversuchen mit angeregten Gasen Schlüsse auf die Lebensdauer, also besonders die Metastabilität höherer Energieniveaus der Atome Schlüsse ziehen, wie es vor Jahresfrist[1]) im Falle des Neonspektrums geschehen konnte.

Ließ man das Licht der Kapillaren einer Neonröhre durch ein etwa 10 cm langes und 2 cm weites Rohr gehen, das mit einem Neon-Heliumgemisch von etwa 10 mm *Hg* Druck gefüllt und von einem schwachen Strome durchflossen war, so wurden ganz bestimmte Linien besonders stark, andere, ebenfalls intensive Linien, dagegen fast gar nicht absorbiert. Das Resultat der Untersuchungen war, daß alle Linien, die auf den Termen $1s_3$ und $1s_5$ aufbauen, starke Absorption ergeben, während die Zustände $1s_2$ und $1s_4$ nicht oder nur schwach absorbieren.

Aus diesem Resultate wurde der Schluß gezogen, daß die $1s_3$ und $1s_5$ Zustände langlebig seien. Die Lebensdauer der angeregten Zustände muß nämlich bei der Absorption eine wesentliche Rolle spielen. Durch das Zusammenwirken der Neubildung höherer Zustände und des Zerfalls derselben, wird sich ein Gleichgewicht angeregter Zustände einstellen, und je größer die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist, um so größer wird die Zahl dieser Zustände, um so stärker ihre Absorption sein. Besonders bei schwacher Anregung des Absorptionsrohres wird sich der Unterschied der Lebensdauern deutlich zeigen.

Diese Versuche mit Neon sind nun in guter Übereinstimmung mit dem Termschema des Neons. Für die Deutung unserer Versuche brauchen wir nur die Kenntnis des Grundzustandes und der Terme $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$, $1s_5$. Der Grundzustand ergibt sich aus Messungen von G. Hertz[1]) als p-Zustand, und die Anwendung der Landéschen Zuordnung der inneren Quantenzahlen ergibt die Metastabilität des s_3 und s_5 Zustandes aus dem Auswahlprinzip, wie folgendes Schema zeigt



Die Linien $2p - 1s_3$ und $2p - 1s_5$ sind verboten, in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen von G. Hertz. Diese Schlüsse sind übrigens schon früher auch von Jordan[2]), Goudsmit[3]) und Dorgelo[4]) gezogen worden.

Von diesen Gesichtspunkten aus können also durch einfache Absorptionsversuche in schwach erregten Gasen metastabile Zustände gefunden werden, und bei Spektren, deren Serienbeziehungen noch unbekannt sind, lassen sich zusammengehörige Linien ermitteln.

Es schien von Interesse, auch bei Argon diese Absorptionsversuche durchzuführen, und ich möchte Ihnen in Kürze über die Anordnung und die Ergebnisse Bericht erstatten.

Bei den früheren Versuchen an Neon wurde mit Gleichstrom gearbeitet, doch lassen sich die Versuche auch mit Wechselstrom anstellen, wenn man Emissionsrohr und Absorptionsrohr in Reihe schaltet. Diese bedeutend einfachere Art wurde bei den Versuchen mit Argon angewandt.

Fig. 1 zeigt die Schaltung: Das Licht der Emissionsröhre E wird mit der Kollimatorlinse L_2 durch das Absorptionsrohr A geschickt und mit der Kollektorlinse L_1 auf dem Spalt S des

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

1) G. Hertz, Zeitschrift f. Phys. **32**. 933, 1925.
2) P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **31**, 877, 1925.
3) S. Goudsmit, Zeitschr. f. Phys. **32**, 111, 1925.
4) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

Spektrographen gesammelt, so daß also auf S ein scharfes Bild von E entsteht. Parallel zu der Röhre A lag ein Stromschlüssel und ein

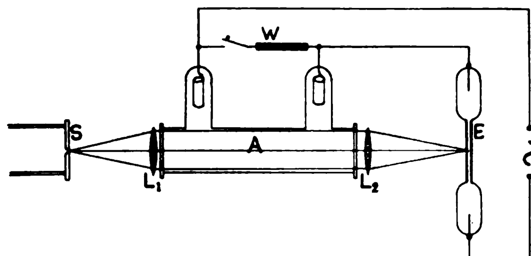


Fig. 1.

Widerstand W, der so gewählt war, daß der Strom bei Kurzschließen der Röhre A sich nicht änderte. Durch diese Anordnung konnten leicht je drei Aufnahmen gemacht werden:

1. Emissionsröhre allein, 2. Emissions- und Absorptionsröhre, 3. Absorptionsröhre allein. Da aber die Stromdichte in A sehr klein war (ca. 1 Milli-Amp. pro cm^2), so konnte auf 3. verzichtet werden, da bei den verwendeten Expositionszeiten keine, oder nur eine geringe Schwärzung erhalten wurde.

Die Stärke der Absorption wurde durch photographische Photometrie ermittelt.

Die Aufnahmen zeigen deutlich, daß beim Argonspektrum Linien vorhanden sind, die besonders stark absorbiert werden, und solche, an denen man mit bloßem Auge keine Absorption wahrnehmen kann. Da im blauen und violetten Teil des Spektrums keine einzige Linie mit bloßem Auge Absorption zeigt, wurden bis jetzt nur die roten Linien bis 0,9 μ genauer untersucht.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Messung

λ	Proz.	λ	Proz.	λ	Proz.
9123	72	8014	49	7383	30
8657	20	8006	29	7067	65
8521	18	7948	65	6965	60
8428	51	(7724d	67)		
8264	16	7635	65		
8115	78	7514	30		
8104	49	7504	15		

Es wäre nun von Interesse, diese Resultate mit den Seriengesetzen in Argon zu vergleichen, aber leider ist das Termsystem von Argon so gut wie unbekannt und die ersten Ansätze von K. A. Nissen[1]) sind sehr lückenhaft. Nur folgende Linien mit den Nissenschen Deutungen sind in der Tabelle enthalten

7635	$1s' - 2p_{18}$	
8104	$2p_2 - 4s'$	
8521	$2p_{11} - 3s$	
9123	$2p_8 - 3s$	$2p - 4s'$

Das Schema von Nissen scheint mir überhaupt schon deshalb unzulänglich zu sein, da Linien des roten und blauen Argonspektrums verwendet werden müssen. Untersuchungen des Spektrums von unserer Seite sind z. Zt. im Gange.

Zum Schlusse meiner Mitteilung möchte ich Ihnen noch kurz über Messungen der Lebensdauer der angeregten Neon-Zustände berichten, die ich zusammen mit Herrn Graffunder ausgeführt habe.

Am Schlusse der Arbeit über die Absorption in angeregtem Neon (l. c.) habe ich darauf hingewiesen, daß die starke Absorption eines Teiles der Neonlinien dazu benutzt werden könnte, die Lebensdauer der s_3 und s_5 Zustände von Neon zu bestimmen. Die Methode ist die der intermittierenden Anregung und Belichtung: Das Absorptionsrohr wird während einer kurzen Zeit von einem Stromstoß durchflossen, dadurch die höheren Zustände angeregt, die nun je nach ihrer Lebensdauer langsam oder schnell abklingen. Erregt man nun nach einer kurzen Zeit die Emissionsröhre durch einen Stromstoß, so wird man nur dann Absorption beobachten, wenn die betreffenden Zustände noch nicht abgeklungen sind.

Die experimentelle Ausführung dieses Gedankens wurde durch Benutzung von Wechselstrom variabler Frequenz und Einschaltung von Gleichrichtern erreicht, wie es schematisch Figur 2 zeigt. Bei dieser Anordnung erregt

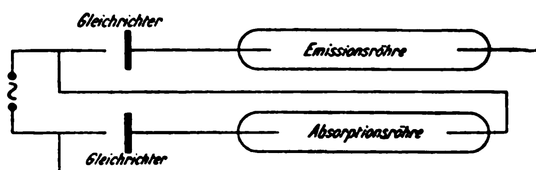


Fig. 2.

die eine Halbwelle die Absorptionsröhre, die andere die Emissionsröhre. Das Licht der E-Röhre durchsetzt die A-Röhre immer in deren Dunkelperiode, und durch Variation der Tourenzahl des Generators läßt es sich erreichen, daß von einer bestimmten Tourenzahl an gerade Absorption zu beobachten ist, während bei einer ca. 5 Proz. kleineren Tourenzahl keine Spur von Absorption zu beobachten ist. Die Lebensdauer ergibt sich dann einfach als der reziproke Wert der Wechselzahl, die beim Verschwinden der Absorption vorhanden ist.

1) K. A. Nissen, Physik. Zeitschr. 21, 25, 1920.

Für die Linien 6402 und 6143 haben wir diese Bestimmungen durchgeführt und folgende Werte gefunden.

s_5-Zustand: $\left.\begin{array}{l}\tau\ 6402 = 0{,}004''\\ \tau\ 6143 = 0{,}0035''\end{array}\right\}$ Mittel 0,0038″

Für den s_3-Zustand konnten wir den genauen Wert von τ nicht ermitteln, da die Linien schwächer sind und auch weniger absorbieren, doch erreichten wir merkliche Absorption erst bei höheren Tourenzahlen. Die Lebensdauer des s_3-Zustandes ist also merklich kleiner als der des s_5-Zustandes.

Die genauere, photographische, Bestimmung ist geplant.

Diskussion.

Herr Hertz: Die Ergebnisse der Versuche von Herrn Meißner sind in vorzüglicher Übereinstimmung mit denen ähnlicher Versuche, die H. B. Dorgelo in der letzten Zeit im Eindhovener Laboratorium angestellt hat. — Die Unrichtigkeit des von Nissen angegebenen Serienschemas für das Argonspektrum folgt auch eindeutig aus den Messungen der Anregungsspannungen.

Herr Ladenburg: Ich möchte mir erlauben mitzuteilen, daß Herr Hans Kopfermann und ich, im Anschluß an die schönen Absorptionsversuche des Herrn Meißner, im angeregten Neon anomale Dispersion untersucht haben. Es zeigt sich in der Tat bei großer Dispersion mit einem Gitter in der unmittelbaren Nachbarschaft der Mehrzahl der Neonlinien, an denen der Herr Vortragende Absorption beobachtete, mehr oder weniger starke anomale Dispersion. Der Betrag dieser Größe, d. h. das Produkt der Änderung des Brechungsquotienten in den Wellenlängenabstand vom Schwerpunkt der Linie, ist ein quantitatives Maß der „Zahl der Dispersionselektronen" und daher in quantentheoretischer Deutung, wie ich vor mehreren Jahren zeigte und H. A. Kramers korrespondenzmäßig bestätigte, ein Maß des Produktes $N_i \cdot A_{ki} \cdot \frac{g_k}{g_i}$; dabei bedeutet N_i die Zahl der Atome im unteren Zustand i, A_{ki} den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsfaktor des spontanen Quantenübergangs $k \rightarrow i$, der der betrachteten Spektrallinie entspricht, g_k und g_i die entsprechenden Quantengewichte, die, wie wir heute wissen, durch die Sommerfeldschen „inneren" Quantenzahlen j bestimmt sind ($g = 2j + 1$). Die bisherigen mehr qualitativen Versuche ergeben an allen in s_5 und s_3 endenden Emissionslinien deutliche anomale Dispersion, entsprechend dem metastabilen Charakter dieser Zustände ist eben die Zahl der Atome in ihnen relativ groß; auch die in s_4 endenden Linien zeigen den Effekt deutlich, dagegen zeigen die in s_2 endenden Linien bei der bisher größten Erregungsstärke nur einen gerade erkennbaren Effekt; dies ist in gewissem Gegensatz zu den Versuchen des Herrn Vortragenden, der an einzelnen dieser Linien Absorption von gleichem Betrage angegeben hat, wie an Linien des s_3 und s_4 Zustandes, an denen wir deutliche anomale Dispersion fanden. Diese Methode erlaubt ferner eine wirklich quantitative Bestimmung der Lebensdauer dieser Zustände, da sie die relative Anzahl der Atome gibt, die sich in einem bestimmten Zeitpunkt nach der Anregung noch in diesem Zustand befinden. Ferner ergab sich der Betrag der anomalen Dispersion der verschiedenen in einem bestimmten Zustand (z. B. s_5) endenden Linien um so größer, je größer die zugehörige Quantenzahl j des Ausgangszustandes, d. h. je größer g_k ist. Quantitative Messungen und Versuche an andern Gasen sind in Vorbereitung.

Herr Meißner: Ich kann mir wohl denken, daß bei den kleinen Absorptionswerten sich Fehler bis zu 100 Proz. einschleichen können, da für so kleine Schwärzungsunterschiede die sensibilisierten Platten zu ungleichmäßig sind. Die Methode der anomalen Dispersion ist in dieser Hinsicht natürlich viel eleganter.

Walther Meißner (Berlin), Über die Heliumverflüssigungsanlage der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und einige Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Darüber, daß mir in der Reichsanstalt die Einrichtung einer Heliumverflüssigungsanlage geglückt ist, habe ich schon in den „Naturwissenschaften" kurz berichtet[1]). Dort habe ich auch den Anteil, den die Gesellschaft Linde, besonders ihr Herr Dr. Pollitzer, sowie die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft an dem Zustandekommen der Verflüssigungseinrichtungen für Wasserstoff und für Helium haben, dankend hervorgehoben.

Auf die technischen Einzelheiten der Wasserstoff- und Heliumverflüssigung, von denen letzten Endes der Erfolg vollständig abhängt, möchte

1) Walther Meißner, Verflüssigung des Heliums in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Die Naturwissenschaften, 13, 695—696, 1925.

ich hier nicht eingehen, sondern nur kurze Angaben über die Verflüssigungsapparate und die mit ihnen erzielten Ergebnisse machen, sodann einige in physikalischer Hinsicht interessante Folgerungen aus letzteren ziehen und schließlich über Messungen in betreff des Widerstandes von Metallen in tiefsten Temperaturen berichten.

Die Wasserstoffverflüssigungsanlage, mit welcher der zur Heliumverflüssigung nötige flüssige Wasserstoff hergestellt wird, besteht im wesentlichen aus einem Kompressor von 25 cbm Ansaugleistung pro Stunde, bei Kompression auf 175 Atm., aus einer Vakuumpumpe von 260 cbm/Stunde Saugleistung zum Abpumpen des zur Vorkühlung benutzten und dabei unter niedrigem Druck verdampfenden Stickstoffs und dem eigentlichen Verflüssigungsapparat. Dieser gibt nahezu 5 l flüssigen Wasserstoff pro Stunde, wobei die Verluste beim Abhebern aus dem Verflüssiger nicht eingerechnet sind. Für 1 l flüssigen Wasserstoff werden nach Erreichung des stationären Zustandes nicht ganz 2 l flüssigen Stickstoffs benötigt.

Die Heliumverflüssigungsanlage besteht in der Hauptsache aus einem Kompressor von 10 cbm/Stunde Ansaugleistung, aus der auch bei der Wasserstoffverflüssigung benutzten großen Vakuumpumpe, mit deren Hilfe man den zur Vorkühlung dienenden flüssigen Wasserstoff unter niedrigem Druck verdampfen läßt, und aus dem eigentlichen, wie der Wasserstoffverflüssiger nach dem Lindeschen Prinzip arbeitenden Verflüssigungsapparat. Hierzu kommen noch zwei Gasometer, Stahlflaschen für Helium, Kapselpumpen zum Evakuieren des Kompressors und Abpumpen des Heliumdampfes und dgl. mehr. Es sind bis jetzt 700 l Helium vorhanden, die durch Trennung von Neon-Helium-Gemisch gewonnen wurden.

Der Heliumkompressor ist für Drucke bis 200 Atm. eingerichtet. Doch reicht der jetzt vorhandene Heliumvorrat wegen der toten Räume der Zylinder usw. nicht für Versuche bei diesen Drucken aus. Es wurde vielmehr bisher nur mit dem Kompressionsdruck von etwa 40 Atm. gearbeitet, den Kamerlingh Onnes als günstigsten bezeichnet.

Das verflüssigte Helium wird bis jetzt nur im Innern des Verflüssigungsapparats angesammelt. Dort befindet sich ein Vakuummantelgefäß, das etwa 400 ccm flüssiges Helium faßt. In dieses Gefäß werden die Versuchsapparate vor der Verflüssigung des Heliums eingebaut. In ihm befindet sich auch das Gefäß eines Heliumdampfdruckthermometers, mit dem die Temperatur des flüssigen Heliums, das man unter verschiedenen Drucken sieden läßt, gemessen wird.

Der Stand des flüssigen Heliums wird seit einiger Zeit mit Hilfe eines Schwimmers direkt abgelesen. Das außerhalb des Verflüssigers befindliche Gegengewicht ist mit dem Schwimmer durch einen über Rollen geführten Faden verbunden und macht die Bewegung des Schwimmers mit.

Ich will den Heliumverflüssiger noch kurz im Lichtbild zeigen[1]).

Die Ergebnisse, die mit dem Heliumverflüssiger erzielt wurden, sind folgende: 12 l flüssigen Wasserstoffs und einige Liter flüssiger Luft (beides zur Vorkühlung) genügen, um das 400 ccm fassende Gefäß etwa 3 Stunden lang mit flüssigem Helium gefüllt zu halten. Dabei sind die Verluste eingerechnet, die entstehen, wenn man das Helium durch Siedenlassen unter vermindertem Druck abkühlt. Es wurden bis jetzt Dampfdrucke bis herab zu 7,3 mm Quecksilber, entsprechend einer Temperatur von etwa 1,6° abs. erzielt, während in Leiden schon Messungen bis herab zu 3 mm Dampfdruck (etwa 1,45° abs.) ausgeführt wurden[2]).

Geradezu überraschend ist folgende Feststellung: Nach Beginn der Verflüssigung werden in 6 Min. etwa 300 ccm flüssiges Helium gebildet. Dies gilt bei einer Vorkühltemperatur von etwa 15° abs., einem Kompressionsdruck von 35 Atm. und einer Ansaugleistung des Kompressors von 10 cbm/Stunde. Da 1 l flüssigen Heliums etwa 700 l Helium von normalem Druck und normaler Temperatur entsprechen, werden hiernach von dem in den Verflüssiger eintretenden Helium etwa $^2/_{10}$ verflüssigt.

Hieraus läßt sich eine, in theoretischer Hinsicht interessante Folgerung ziehen: Ganz allgemein ist der verflüssigte Bruchteil des in den Verflüssiger eintretenden Gases gegeben[3]) durch

$$\varepsilon = \frac{i_0 - i_1}{r_2 + i_0 - i_{2'}}. \qquad (1)$$

Hierbei ist $i = u + pv$ die Erzeugungswärme bei konstantem Druck und r_2 die Verdampfungswärme. Der Index 0 bezieht sich auf den entspannten Zustand bei der Vorkühlungstemperatur (hier 15° abs.), der Index 1 auf den komprimierten Zustand bei ihr, der Index 2 auf den entspannten Zustand bei der Verflüssigungs-

1) Dieses Lichtbild ist zur Wiedergabe im Druck nicht geeignet.

2) Eine kleine Menge Helium hat man in Leiden bei einem Druck von 0,01 mm *Hg* (etwa 0,9° abs.) sieden lassen, ohne daß sie erstarrte.

3) Vgl. W. Meißner, Zeitschr. f. Physik **18**, 14, 1923. Auch Handb. d. Techn. Physik, hrsg. v. Gehlhoff, Artikel Meißner, S. 256.

temperatur (4,2° abs.), und zwar 2′ auf den dampfförmigen Zustand.

Man kann nun versuchen, nach (1) den Wert von ε mit Hilfe des van der Waalsschen Gesetzes der korrespondierenden Zustände zu berechnen, indem man die in Leiden beobachteten kritischen Konstanten des Heliums T_k, p_k und v_k benutzt. Man ermittelt dazu z. B. den Wert von ε für Luft, deren Verhalten genügend bekannt ist, in dem Zustand, der dem Zustand des Heliums bei der Heliumverflüssigung entspricht. Ein solches Verfahren führt noch einigermaßen zum richtigen Ergebnis, wenn man nach ihm den Wert von ε bei der Wasserstoffverflüssigung berechnet. Bei der Heliumverflüssigung aber findet man auf diese Weise ungefähr den Wert $\varepsilon = 0{,}06$, während, wie mitgeteilt, ein Wert $\varepsilon = 0{,}2$ experimentell festgestellt wurde. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der ideale Grenzwert, dem Gleichung (1) entspricht, noch höher liegen muß als der experimentell gefundene Wert, der durch die Unvollkommenheit des Gegenströmers und der Wärmeisolation herabgesetzt wird.

Hiernach muß man sagen, daß beim Helium eine sehr starke Abweichung vom Gesetz der korrespondierenden Zustände vorhanden ist, für die man vor allem die Quanteneffekte verantwortlich machen wird.

Um sich den Einfluß der letzteren auf ε klar zu machen, kann man zunächst die normalen Gründe für die Abweichung vom idealen Gaszustand, durch welche der Wert $\varepsilon = 0{,}06$ bedingt würde, beiseite lassen und nur die Abweichungen vom idealen Gaszustand berücksichtigen, den die Quantelung der Translationsenergie bedingt. Auch diese bewirken, daß $i_0 - i_1$ von 0 verschieden wird. Betrachtet man zunächst den Teil $u = u_a + \int_0^{15} c_v dT$ von i (u_a = Nullpunktsenergie bei $T = 0$, von v abhängig), so sieht man, daß zwei entgegenwirkende Einflüsse auf den Wert von $u_0 - u_1$ vorhanden sind: $u_{a,0} - u_{a,1}$ ist nach allen Gasentartungstheorien, die eine Nullpunktsenergie annehmen, negativ, da nach ihnen u_a mit steigendem Druck wächst. $\int_0^{15} c_{v,0}\, dT - \int_0^{15} c_{v,1}\, dT$ dagegen ist nach allen Theorien (auch nach der Erfahrung) positiv, da $c_{v,1} < c_{v,0}$. Je nach der Größe der angenommenen Nullpunktsenergie können also die beiden Einflüsse zusammen einen positiven oder negativen Beitrag zu ε geben. Die dann in $i_0 - i_1$ noch weiter enthaltene Differenz $p_0 v_0 - p_1 v_1$ weicht bei Gasentartung ebenfalls von Null ab und liefert einen weiteren Beitrag zu ε. Man braucht aber diese Zerlegung von i und u, die physikalisch anschaulich ist, zur Berechnung von ε gar nicht vorzunehmen. Die in Betracht kommenden neueren Theorien der Gasentartung einatomiger Gase führen nämlich alle zu der Beziehung $u = \frac{3}{2} p v$, also $i = \frac{5}{2} p v$, so daß man danach $i_0 - i_1$ und ε bei gegebener Gasgleichung leicht berechnen kann. Z. B. führt die Nernstsche Gleichung[1]) für entartete Gase, die allerdings nur für kleine Drucke gedacht ist, etwa zu dem Wert $\varepsilon = -0{,}07$. Hierbei ist r_2 nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände zu 9 cal/g geschätzt, was aber für das Vorzeichen von ε belanglos ist. Nach der Nernstschen Gleichung wäre also keine Heliumverflüssigung zu erwarten. Der tatsächlich eintretende günstige Verflüssigungseffekt widerspricht ihrer Anwendbarkeit bei den in Betracht kommenden Drucken. Offenbar enthält die Nernstsche Gleichung in dieser Hinsicht eine zu große Nullpunktsenergie, während sie das Verhalten von c_v vielleicht richtig wiedergibt. Die neuen Gleichungen von Einstein[2]) und Planck[3]) scheinen mir auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres anwendbar zu sein, da die von den Autoren näher behandelten Spezialfälle den bei der Heliumverflüssigung vorliegenden Verhältnissen nicht gut genug entsprechen.

Außer der Quantelung der Translationsenergie wären weiter noch Quanteneffekte hinsichtlich der Wirkung der van der Waalsschen Kraft, d. h. hinsichtlich der normalen Gründe für die Abweichung vom idealen Gaszustand zu berücksichtigen. Hierfür sind die theoretischen Unterlagen indessen noch unsicherer als für die Quantelung der Translationsenergie.

Jedenfalls scheinen mir aber die Ergebnisse der Heliumverflüssigung für das Vorhandensein erheblicher Quanteneffekte zu sprechen und eine gewisse Entscheidung hinsichtlich der Nullpunktsenergie zu ermöglichen.

Die eigentlichen Messungen, die ich bisher mit Hilfe von flüssigem Helium angestellt habe, sind Messungen über den Widerstand von Metallen, besonders hinsichtlich der Frage der Supraleitfähigkeit.

Natürlich mußte ich zunächst die schönen Ergebnisse von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern verifizieren, um den Anschluß an die Leidener Messungen zu erhalten. Gleichzeitig habe ich aber begonnen, systematisch weiter zu arbeiten. Betreffs der Supraleitfähigkeit scheinen mir 2 Probleme vorzuliegen: Das

1) W. Nernst, Neuer Wärmesatz. Halle 1918, S. 468.
2) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261, 1925, S. 3.
3) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 49.

Tabelle I.

He mm *Hg*	*T*	*Ko* Draht	*Pb* Draht	*Sn* Draht	*Au* gegoss.	*Au*-Draht vor Altern	*Au*-Draht nach Altern	*Au*-Einkristalle 1 *a*	1 *b*	1 *a* + *b*	2 *a*	2 *b*	2 *a* + *b*	3 *a*	3 *a* + *b*
	273,20°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	91,5				0,2764										
	88,24			0,2457		0,2722									
	88,12	0,9758													
	84,88		0,2756	0,2321	0,2489	[0,2576]	0,2480								
	81,76			0,2191			0,2341	0,2328	0,2320	0,2328	0,2338	0,2338	0,2341	0,2335	0,2334
	79,98			0,2126			0,2267	0,2258	0,2252	0,2256					
	20,41		$2{,}963 \cdot 10^{-2}$	$1{,}196 \cdot 10^{-2}$	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$		$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	$6{,}83 \cdot 10^{-3}$	$6{,}42 \cdot 10^{-3}$	$6{,}77 \cdot 10^{-3}$					
	20,37			$1{,}139 \cdot 10^{-2}$			$7{,}04 \cdot 10^{-3}$			$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	$6{,}58 \cdot 10^{-3}$	$6{,}57 \cdot 10^{-3}$	$6{,}56 \cdot 10^{-3}$	$6{,}60 \cdot 10^{-3}$	$6{,}78 \cdot 10^{-3}$
768,2	4,21	0,9569	$< 1 \cdot 10^{-8}$												
766,8	4,21					$1{,}073 \cdot 10^{-2}$									
764,5	4,20		$< 1 \cdot 10^{-8}$				$1{,}09 \cdot 10^{-3}$			[$1{,}06 \cdot 10^{-3}$]					
762,4	4,20			$7{,}89 \cdot 10^{-4}$			$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	$0{,}93 \cdot 10^{-3}$	$0{,}39 \cdot 10^{-3}$	$0{,}87 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
446,5	3,71						$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	$0{,}93 \cdot 10^{-3}$	$0{,}38 \cdot 10^{-3}$		$0{,}98 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$
430,8	3,68					$1{,}073 \cdot 10^{-2}$				$0{,}87 \cdot 10^{-3}$					
400	3,61			$< 2 \cdot 10^{-8}$											
82,0	2,63					$1{,}073 \cdot 10^{-2}$									
81,5	2,62	0,9552													
40,2	2.30					$1{,}075 \cdot 10^{-2}$									
34,8	2,25		$< 1 \cdot 10^{-8}$							[$1{,}06 \cdot 10^{-3}$]					
7,3	1,61			$< 2 \cdot 10^{-8}$			$1{,}09 \cdot 10^{-3}$	$0{,}93 \cdot 10^{-3}$	$0{,}39 \cdot 10^{-3}$	$0{,}87 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$
	273,20	21,4 Ω	2,28 Ω	0,97 Ω	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Ω	0,18 Ω	0,18 Ω	$3{,}00 \cdot 10^{-2}$ Ω	$0{,}37 \cdot 10^{-2}$ Ω	$3{,}37 \cdot 10^{-2}$ Ω	$0{,}45 \cdot 10^{-2}$ Ω	$0{,}88 \cdot 10^{-2}$ Ω	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$ Ω	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$ Ω	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$ Ω

eine Problem ist, ob alle Metalle supraleitend werden können, wenn sie nur in genügend reinem Zustand oder bei genügend tiefer Temperatur untersucht werden oder ob es, wie es bis jetzt den Anschein hat, nur eine bestimmte Gruppe von supraleitenden Metallen gibt. Das zweite Problem ist, worin das Wesen der Supraleitfähigkeit besteht, welche Gesetze für die Ströme in supraleitenden Metallen bestehen. Hinsichtlich der letzteren Fragen, die eng mit dem magnetischen Verhalten der supraleitenden Metalle zusammenhängen, habe ich noch keine eigentlichen Messungen, sondern erst Vorarbeiten begonnen, auf die ich bei anderer Gelegenheit hoffe eingehen zu können. Betreffs des ersteren Problems habe ich Messungen an Einkristallen aus möglichst reinen Materialien in Angriff genommen und teilweise durchgeführt. Bei der Herstellung der Einkristalle konnte ich mich der Anleitung und Unterstützung durch die Herren Grüneisen und Göns erfreuen, denen ich vielmals hierfür danke.

Die Widerstandsmessungen wurden nicht nur bei der Temperatur des flüssigen Heliums, sondern auch bei der des flüssigen Wasserstoffs und der flüssigen Luft, sowie bei 0° C vorgenommen.

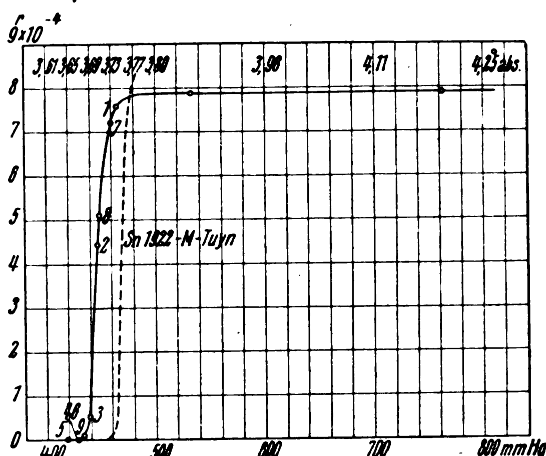
Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle I und Tabelle II sowie in der Figur dargestellt.

In Tabelle I sind die Werte von $r = \frac{R_T}{R_0}$ (R_0 = Widerstand bei 0° C) eingetragen, in der untersten Zeile außerdem der Wert von R_0 selbst. Die erste Spalte enthält die Anzeige des Heliumdampfdruckthermometers, die zweite Spalte die absoluten Temperaturen. Im Gebiet des flüssigen Heliums sind sie nach Angaben und Formeln von Kamerlingh Onnes und Weber[1]) und von Verschaffelt[2]) berechnet.

Der Widerstand von Konstantandraht (Spalte 3) ist auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums noch von derselben Größenordnung wie bei 0° C. Er ändert sich aber zwischen 4,2 und 2,6° abs. um 1,7 Promille, so daß Konstantandraht, wie schon in Leiden festgestellt wurde, bei der Temperatur des flüssigen Heliums als Material für Widerstandsthermometer verwendbar ist. Blei (Spalte 4) ist schon beim normalen Siedepunkt des flüssigen Heliums supraleitend. Jedenfalls war der Wert von r dort $< 1{,}10^{-8}$. Bei Zinn (Spalte 5) erfolgt der Abfall des Widerstandes in Übereinstimmung mit den Messungen von Tuyn[3]) bei etwa 450 mm Heliumdampfdruck. Die Art des Abfalls ist aus Tabelle II und Fig. 1 zu ersehen. Die Zahlen in Fig. 1 geben

Tabelle II.

He mm *Hg*	*T*	*Sn* *r*
762,4	4,20	$7{,}89 \cdot 10^{-4}$
464,4	3,74	$7{,}57 \cdot 10^{-4}$
458,6	3,73	$7{,}19 \cdot 10^{-4}$
448,2	3,71	$5{,}08 \cdot 10^{-4}$
445,5	3,71	$4{,}42 \cdot 10^{-4}$
438,5	3,69	$0{,}54 \cdot 10^{-4}$
433,0	3,68	$0{,}08 \cdot 10^{-4}$
429,5	3,68	$0{,}01 \cdot 10^{-4}$
429,0	3,67	$0{,}01 \cdot 10^{-4}$
418,0	3,65	$0{,}00 \cdot 10^{-4}$
400	3,61	$< 2 \cdot 10^{-8}$



die Reihenfolge der beobachteten Punkte an. Man sieht, wie gut auch die nicht aufeinanderfolgenden Punkte in einunddieselbe Kurve hineinfallen. Damit das der Fall ist, muß die Temperatur des flüssigen Heliums räumlich und zeitlich auf wenige Tausendstel Grad konstant gehalten werden. Um dies zu ermöglichen, mußte in das Heliumbad eine kräftige Rührvorrichtung eingebaut werden und der Dampfdruck durch ein fein verstellbares Konusventil, das vor die Pumpe geschaltet war, geregelt werden. Ohne die Rührvorrichtung treten innerhalb des flüssigen Heliums sehr erhebliche Temperaturdifferenzen auf. Die punktierte Linie in Fig. 1 gibt eine Messung Tuyns über den Eintritt der Supraleitfähigkeit von *Sn* wieder. Bei diesem Zinn war hiernach der Wert von r vor dem Abfall etwas größer und der Abfall selbst etwas steiler als bei dem von mir untersuchten Zinn.

Ausführlicher untersucht wurde das Verhalten von Gold, da das sehr reine früher von Mylius gereinigte Gold zur Verfügung stand. Es enthält nach seiner Angabe weniger als 0,001 Proz.

1) H. Kamerlingh Onnes und S. Weber, Communic. Leiden 147 b.
2) W. Tuyn, Dissertation Leiden 1924, S. 40 Anm.
3) W. Tuyn, Dissertation Leiden 1924, S. 9 u. folg.

Verunreinigungen. Aus einem früher[1]) von mir geprüften gegossenen Goldstäbchen (Spalte 6), wurde ein Golddraht von 0,25 mm Stärke gezogen und sein Widerstand vor und nach dem Altern ($3^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 350° C) gemessen (Spalte 7 und 8). Man sieht, daß der ungealterte Draht im flüssigen Helium einen zehnmal so großen Widerstand hat als der gealterte Draht, daß aber in beiden Fällen kein Abfall des Widerstandes zwischen 4,2 und 2,3 bzw. 1,6° vorhanden ist. — Aus dem Myliusschen Material wurden nun auch eine Reihe von Einkristalldrähten hergestellt von etwa 12 cm Länge und etwa 0,2 bis 0,5 mm Dicke. Durch Ätzen mit verdünntem Königswasser wurde festgestellt, daß die Drähte ihrer ganzen Länge nach aus einem einzigem Kristall bestanden. Die kupfernen Stromzuführungsdrähte wurden an den Enden der auf Glimmerringe von 5 cm Durchmesser gebundenen Einkristalldrähte angelötet. Etwa 8 mm von den Enden und etwa in der Mitte des Drahtes wurden kupferne Potentialmeßdrähte mit kleinen lackierten Stahlklammern an den Einkristalldraht angeklemmt. Die Spalten 9—16 von Tabelle I enthalten die Resultate der Widerstandsmessungen an den Einkristallgolddrähten. $a+b$ ist der ganze Draht, a bzw. b die beiden Hälften, die teilweise ungleich dick waren. 1 $a+b$ ergab bei einer ersten Meßreihe (eingeklammerte Werte) höhere r-Werte in flüssigem Helium als bei einer zweiten Meßreihe, während die r-Werte für den gealterten Golddraht bei beiden Meßreihen gleich waren. Bei den anderen Drähten liegt nur eine Meßreihe vor. Es scheint, daß bei 1 $a+b$ tatsächlich eine kleine Änderung des r-Wertes im Laufe der Zeit stattfand. Vielleicht handelt es sich um eine Nachwirkungserscheinung im Anschluß an die geringe Verbiegung des Einkristalls beim Montieren auf dem Glimmerring. Bei sämtlichen Einkristalldrähten ist der Widerstand zwischen 4,2 und 1,6° abs. konstant. Die kleinen Unterschiede liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Von dem Einsetzen von Supraleitfähigkeit ist auch bei 1,6° nichts zu bemerken. Die verschiedenen Einkristalldrähte weisen jedoch untereinander Unterschiede in ihren r-Werten auf. Am kleinsten[2]) ($0,4 \cdot 10^{-3}$) ist der r-Wert von 1 b. Die anderen Drähte weisen alle auch in flüssigem Helium etwa denselben r-Wert auf wie der gealterte Golddraht. Man erhält also das interessante Resultat: Ein polykristallinischer, richtig gealterter Draht des regulär kristallisierenden Goldes hat bis zu den tiefsten Temperaturen etwa denselben r-Wert wie ein Einkristalldraht. Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Kristallen des polykristallinischen Drahtes scheinen nach richtiger Alterung kaum vorhanden zu sein.

Diese Beobachtungen werden durch Messungen an anderen regulären Metallen zu ergänzen und auf nicht regulär kristallisierende Metalle auszudehnen sein. Bei der Prüfung auf Supraleitfähigkeit wird man suchen müssen, noch erheblich tiefere Temperaturen als 1,6° abs. zu erreichen.

1) W. Meißner, Ann d. Physik **47**, 1001, 1915.

2) Der kleinste in Leiden an Gold beobachtete r-Wert bei 4° abs. ist etwa $2 \cdot 10^{-3}$. (Communic. 119 B.)

Diskussion.

Herr Nernst weist darauf hin, daß alle quantitativen Anwendungen der zunächst von ihm rein qualitativ aufgestellten Entartungstheorie der Gase infolge der besonders von Herrn Simon gefundenen starken Unstimmigkeiten bezüglich der quantentheoretischen Berechnung chemischer Konstanten gefallen sein dürften. Um weiter zu kommen, wären Messungen der Molekularwärme des Heliums bei tiefsten Temperaturen wichtig, was durch die großen Erfolge der Arbeiten des Herrn Meißner ja sehr erleichtert werden wird.

Herr Smekal: Zu der Bemerkung von Herrn Nernst, daß sämtliche Entartungstheorien falsch seien, weil sie zum nicht allgemeingültigen Stern-Tetrodeschen Wert für die chemische Konstante führen, möchte ich hervorheben, daß es sich da aber keineswegs um ein prinzipielles Versagen dieser Theorien handelt. Durch geeignete „Gewichts“verfügungen kann man immer erreichen, daß die Stern-Tetrodesche Formel mit einem beliebigen konstanten Faktor multipliziert erscheint; dieser Faktor kann aus experimentellen Daten ebenso ermittelt werden, wie man das in letzter Zeit z. B. für die Quantengewichte des H_2 aus seiner spezifischen Wärme vorgenommen hat.

Herr W. Meißner bemerkt zu den Ausführungen von Herrn Nernst, daß in der Reichsanstalt außer Messungen über die spezifische Wärme von Helium besonders Isothermenbestimmungen in dem in Betracht kommenden Druck- und Temperaturgebiet beabsichtigt sind, um die Zustandsgleichung von Helium in tiefen Temperaturen zu bestimmen, welche ja auch Aussagen über die spezifische Wärme gestattet.

BESPRECHUNGEN.

A. Wichert, Theorie der Schüttelschwingungen und Untersuchung der Schüttelerscheinungen von elektrischen Lokomotiven mit Parallelkurbelgetrieben. (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 266.) 120 S. mit 138 Abbildungen. Berlin, V.D.I.-Verlag 1924. M. 12.—.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes ist auf dem Gebiete der Schüttelschwingungen kein Unbekannter, wie seine Veröffentlichungen in der Fachliteratur beweisen. Das Buch selbst darf wohl als eine Zusammenfassung und Erweiterung jener verschiedenen Arbeiten aufgefaßt werden.

Der Autor geht davon aus, daß das Spiel, mit dem sich eine Masse zwischen zwei Federn bewegt, das Merkmal eines Systems ist, das Schüttelschwingungen aufweisen kann. Er zeigt zunächst, daß die Eigenfrequenz solcher Schwingungen von der Größe des Ausschlags abhängig ist. Bei der Untersuchung der erzwungenen Schüttelschwingungen weist er nach, daß sie jede Frequenz von o bis zu der des spielfreien Systems besitzen und sich mit zunehmender Periodenzahl der Erregung zu unendlich großen Ausschlägen in der „theoretischen" Schüttelgrenze ausbilden können. Die Reibung setzt lediglich die theoretische auf die „praktische" Schüttelgrenze mit geringerer Frequenz und kleineren Ausschlägen herab. Wird den Federn eine periodische Bewegung „aufgeprägt", so gelingt auch der Nachweis, daß mehrere Schüttelzonen vorhanden sind, nach deren Überschreitung jeweils ein plötzlicher Abfall der Ausschläge eintritt.

Im allgemeinen werden die erzwungenen Schwingungen durch Stöße eingeleitet, die ein Einschwingen der Masse in das Spiel bis zum Anschlag mit der Gegenfeder verursachen.

Nachdem so die theoretischen Grundlagen erörtert sind, wendet sich der Verfasser dem praktischen Kurbeltrieb zu. Die Trägheit des Motorankers vertritt die Masse und die Elastizität des Triebwerkes stellt die Federung dar. Er untersucht den Einfluß des Lagerspieles und der Herstellungsfehler unter Berücksichtigung der zeitlich veränderlichen Elastizität der Getriebeteile zunächst einzeln, um schließlich die Wirkungen beider gemeinsam zn erkennen. In der Hauptsache gehen seine Überlegungen darauf aus, die „eingeprägte" Bewegung der Triebstangen zu finden, um daraus Schlüsse auf die Ausbildung der Schwingungen zu ziehen. Nachdem er noch auf die günstige Form der Motorcharakteristik der Drehstrommotoren hingewiesen hat, gibt er gestützt auf die bisherigen Betrachtungen Mittel zum Verhüten der so störenden Erscheinungen an. Die angeführten eingehenden Messungen und Erfahrungen an ein- und zweimotorigen Lokomotiven scheinen eine gute Bestätigung der Überlegung zu geben.

Dies ist in großen Zügen der Inhalt des vorliegenden Buches. Der Verfasser fügt in seinem Werk der Theorie des spielfreien Kurbeltriebs mit zeitlich veränderlicher Elastizität noch den Einfluß des Spieles hinzu. Da er dank der in weitem Maße angewandten zeichnerischen Methoden auch alle maßgebenden Faktoren und Triebwerksarten erfassen kann, dürften die Untersuchungen der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Durch den von ihm vorgeschlagenen Einbau von Dämpfungselementen in Verbindung mit den schon bekannten zusätzlichen Federungen in das Getriebe, ist die Frage der Schüttelschwingungen für die Praxis im Prinzip wohl gelöst.

Der reichliche Gebrauch von graphischen Verfahren macht es auch dem mathematisch weniger geschulten Leser leicht, der anschaulichen Behandlung der schwierigen Aufgabe zu folgen. Erlaubt sei auf eine kleine Unklarheit auf S. 86 hinzuweisen: $\frac{d\varphi}{dt}$ hat einen endlichen Wert, der nicht gleich einer unendlich kleinen Größe sein kann. Wünschenswert wäre es, wenn bei einer ev. Neuauflage, die schon recht zahlreichen und klaren Abbildungen noch ergänzt würden, um die auf S. 66 gebrauchten Winkelbezeichnungen usw. bildlich darzustellen.

Diese Kleinigkeiten beeinträchtigen in keiner Weise den Wert dieses sehr gründlichen und klaren Werkes, das sicher jeden, der sich eingehender mit dem interessanten Gebiet der Schüttelschwingungen befassen will, voll befriedigen wird. Die mustergültige Ausstattung seitens des V. D. I.-Verlags sei noch besonders erwähnt.

Menges.

J. Döry, Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb. (Sammlung Vieweg: Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, Heft 68.) 38 S. mit 12 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1923. M. 1.50.

Der Verfasser gibt in der Einleitung einen kurzen Überblick über die geschichtliche Entwicklung des Problems der Schüttelschwingungen. Er behandelt zunächst den einfachen Fall, daß durch das Lagerspiel der Anker in erzwungene harmonische Schwingungen versetzt werde. Dabei streift er das Entstehen von quasiharmonischen Schwingungen, falls der Kraftschluß im Getriebe unterbrochen wird. Er geht dann dazu über, den Einfluß der veränderlichen Elastizität des Getriebes auf den Schwingungsvorgang auf Grund der Untersuchung von Horn, Couwenhoven, Meißner, K. E. Müller und Dreyfus zu betrachten. Er weist später auf die Bedeutung des Verhältnisses der elastischen Verformung zum Spiel hin, und zeigt dabei, daß die Neigung zum Schütteln vermindert wird, wenn man nach Buchli durch Einbau zusätzlicher Federungen dieses Verhältnis vergrößert. Den Schluß bildet eine Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse.

Der Verfasser behandelt mathematisch die Theorie der unharmonischen Schwingungen in der Hauptsache auf analytischem Wege. Er versteht es auch für einen mathematisch weniger geschulten Leser das Wesentliche, nämlich die Frage nach der Stabilität, verständlich zu machen.

Die Annahme, daß erst in der Resonanz ein Einschwingen der Masse in das Spiel stattfindet, trifft wohl nur für Lokomotiven zu, bei denen das Verhältnis der elastischen Verformung zum Spiel groß ist. Die verschiedenen durchgerechneten Beispiele ausgeführter Maschinen zeigen übrigens eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Gestattet sei, auf eine Unklarheit auf S. 45 hinzuweisen, die sich auch auf Seite 31 auswirkt. Nach Gleichung (1) müßte für $\varphi = 0$ auch $\Delta\varphi = 0$ werden, was in Wirklichkeit nicht zutrifft.

Abgesehen hiervon kann das kleine Werk, das mit seinen 38 Seiten gewiß keine alle Einzelheiten exakt erfassende Theorie geben will, jedem als erste Einführung in das Gebiet empfohlen werden.

Menges.

A. Hurwitz, Vorlesungen über allgemeine Funktionentheorie und elliptische Funktionen; R. Courant, Geometrische Funktionentheorie. XII u. 496 S. mit 128 Abbildungen. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin, J. Springer. 1925. Br. M. 23.40, geb. M. 25.—.

Die Tatsache, daß bereits nach 3 Jahren eine Neuauflage des Werkes erschien, ist die beste Empfehlung des Buches. Während der erste von Hurwitz herrührende Teil außer einigen Zusätzen über die Γ-Funktion und die Lagrangesche Reihe unverändert geblieben ist, hat der von Courant verfaßte Teil wesentliche Umänderungen erfahren, die sich äußerlich schon dadurch geltend machen, daß der Umfang des Buches um 100 Seiten zugenommen hat. Durch die Umgestaltung ist einerseits der Aufbau der geometrischen Funktionentheorie lückenloser und geschlossener geworden, als dies in der ersten Auflage der Fall war, andererseits ist durch Berücksichtigung der neuesten Forschungen die Einfügung einer Reihe neuer Sätze veranlaßt worden. Neben Problemen von wesentlich mathematischem Interesse sind hier besonders solche zu erwähnen, die in engerer Beziehung zur mathematischen Physik stehen, z. B. die Behandlung der Randwertaufgabe der Potentialtheorie und ihr Zusammenhang mit der Greenschen Funktion. Da sich auch sonst zahlreiche Hinweise auf die physikalische Anwendungsmöglichkeit der entwickelten Sätze finden, so ist das Buch gerade dem mathematischen Physiker als modernes Lehrbuch der Funktionentheorie besonders wertvoll.

Kratzer.

L. Schrutka, Elemente der höheren Mathematik. Für Studierende der technischen und Naturwissenschaften. gr. 8°. XXX und 635 S. Mit 143 Abb. im Text. 3. und 4. Aufl., Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1924. M. 10.50.

Das Werk enthält, dem Titel entsprechend, die Elemente der analytischen Geometrie (der Ebene und des Raumes), der Vektorrechnung, der Lehre von den algebraischen Gleichungen, der Differential- und Integralrechnung. Die Darstellung beschränkt sich von vornherein auf diejenigen (mathematischen) Voraussetzungen, welche für die Anwendungen in Frage kommen, wodurch Anschaulichkeit und Einfachheit der Beweisführung unter voller Wahrung der Strenge erreicht wird. Die verschiedensten naturwissenschaftlichen Aufgaben dienen sowohl zur Motivierung der mathematischen Fragestellungen als zur Anwendung der gewonnenen Sätze; auch auf Fragen des numerischen Rechnens wird eingegangen. Das eingehende Register erhöht die Brauchbarkeit des ausführlich und klar geschriebenen Buches, welches dem Physiker, auch zum Selbststudium, bestens empfohlen werden kann.

Haupt.

R. Rothe, Höhere Mathematik. Für Mathematiker, Physiker und Ingenieure. Teil I: Differentialrechnung und Grundformeln der Integralrechnung nebst Anwendungen. (Teubners Technische Leitfäden, Bd. 21.) kl. 8°. V und 185 S. Mit 155 Figuren im Text. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1925. M. 5.—.

Das vorliegende (auf 3 Teile berechnete) Werk ist, wie im Vorwort angegeben wird, ein sehr knapp gehaltener Leitfaden mit zahlreichen Beispielen, Anwendungen und Übungen, in welchem sowohl die Fragen der reinen Mathematik um ihrer selbst willen zur Geltung kommen, als auch Fragen der angewandten Mathematik und Aufgaben aus den Anwendungen behandelt werden. Bei aller Kürze sehr verständlich und klar geschrieben, bietet der Leitfaden auf kleinem Raume einen reichhaltigen Stoff dar. Das Werk ist somit eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung, die speziell auch dem Physiker sehr gute Dienste leisten wird.

Haupt.

Berichtigung.

In dem Artikel von G. Kirsch „Über den Vorgang bei der ‚Atomzertrümmerung' durch α-Strahlen" in Nr. 13 dieses Jahrgangs muß es auf S. 464, 2. Spalte, Zeile 8 von oben heißen: „quasi α-Teilchen" anstatt „quasi H-Teilchen".

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Berufen: Zum ord. Professor für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Breslau der persönliche Ordinarius der Universitäts-Hochschule Dr. Erich Waetzmann.

Ernannt: Professor Dr. A. Herzog am Deutschen Forschungs-Institut für Textilindustrie in Dresden zum ord. Professor für Textil- und Papiertechnologie an der Technischen Hochschule daselbst, der ord. Professor an der Technischen Hochschule München Dr. Hans Fischer zum ord. Professor der Chemie an der Universität Freiburg i. B., Professor Dr. Hans Geiger, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Charlottenburg, zum ordentlichen Professor und Direktor des Instituts für Experimentalphysik an der Universität Kiel, der Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Hans Schmidt zum nichtplanmäßigen a. o. Professor daselbst, der ord. Professor für allgemeine Chemie an der Universität Ferrara Guiseppe Antonio Barbieri zum ord. Professor für Agrikulturchemie am Höheren Landwirtschaftlichen Institut in Bologna, Professor Dr. Ramón G. Loyarte von der Facultad de ciencias fisico-matematicas puras y aplicadas zum Direktor des Physikalischen Instituts der Universität La Plata (als Nachfolger von Professor R. Gans).

Habilitiert: An der Universität München Dr. E. Zintl für anorganische und analytische Chemie.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin Geb. Regierungsrat Dr. Ferd. Kurlbaum, der ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geheimer Hofrat Dr. Otto Reinke.

Gestorben: Der Gründer der Firma Sartorius-Werke in Göttingen Fabrikant Florenz Sartorius, der Direktor des Geophysikalischen Observatoriums in Leningrad Professor Friedmann, der ord. Professor für Chemie am Grinnel College Jowa W. J. Hendrixson.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 20. 15. Oktober 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 22 am 5. November 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Farbige Photographien von Linienspektren.

Von Cl. Schaefer und C. Bormuth.

Jeder, der eine Experimentalvorlesung vor zahlreichen Hörern zu lesen hat, hat den Übelstand empfunden, daß man einem so großen Auditorium gewisse charakteristische Spektren, z. B. das Balmer-Spektrum des Wasserstoffs, das Neon- und Heliumspektrum nicht objektiv, d. h. allen Hörern zugleich, zeigen kann, man vielmehr gezwungen ist, jeden Hörer einzeln an das Spektroskop herantreten zu lassen. Da wir uns in der letzten Zeit viel mit farbigen Photographien beschäftigt haben, haben wir deshalb versucht, farbige Spektralphotographien herzustellen, die man projizieren und damit dem ganzen Auditorium sichtbar machen kann. Es bedarf keiner Worte, daß eine solche farbige Spektralphotographie dem Hörer einen ganz anderen Eindruck vermittelt, als ein gewöhnliches Spektrogramm. Wir haben es mit gutem Erfolge bei Neon-Helium, Wasserstoff (Balmerspektrum und Bandenspektrum) ausgeführt. Bei Quecksilber sind die Ergebnisse weniger befriedigend aus einem Grunde, der nachher erörtert werden soll.

Die Spektrogramme haben wir auf der Agfa-Farbenplatte aufgenommen. Diese ist bekanntlich auf eine bestimmte spektrale Helligkeitsverteilung abgestimmt, nämlich die Nitralampe, benutzt man andere Lichtquellen (Sonne, Bogenlampe usw.), so muß man geeignete Filter vorsetzen, damit die Farben den natürlichen möglichst ähnlich werden. Bei einer Spektralphotographie hat es natürlich keinen Sinn, Filter vorzusetzen, und um die einzelnen Farbtöne richtig herauszubringen, muß man die verschiedenen Spektralgegenden verschieden lange belichten, z. B. Grün kürzer als Rot usw. Das kann durch Einlegen von passenden Blenden aus schwarzem Papier in die Kassette des Spektrographen geschehen, die man sich nach dem Bilde des Spektrums auf der Mattscheibe schneidet. In dieser Weise haben wir bei den oben genannten Spektren sehr gute Erfolge erzielt und wir können das Verfahren für die Vorlesung sehr empfehlen.

Beim Photographieren des *Hg*-Spektrums zeigte sich die Tatsache, daß die gelbe Quecksilberlinie (579 $\mu\mu$) stets grün von der Platte wiedergegeben wurde, welche Belichtungszeiten man auch verwendete; im Gegensatze dazu wurde die *D*-Linie des Natriums (589 $\mu\mu$) richtig orange-gelb wiedergegeben. Woran liegt dieser Unterschied?

Damit die Farbenplatte überhaupt „gelb" reproduzieren kann, muß eine Mischung von Rot und Grün stattfinden, d. h. für spektrales Gelb muß sowohl das rote als das grüne Korn des Rasters in geeigneter Weise durchlässig sein. Für Natriumlicht (589 $\mu\mu$) ist dies bei dem Agfaraster in der Tat der Fall, für die nur 10 $\mu\mu$ kleinere Wellenlänge der gelben Quecksilberlinie nicht mehr: das Rot des Rasters ist dafür sehr viel undurchlässiger als das Grün. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man das Agfaraster unter dem Mikroskop betrachtet und entweder mit *Na*-Licht oder mit

der gelben Quecksilberlinie beleuchtet. Im ersteren Falle sieht man dunkle und helle Flecken: die ersteren entsprechen den blauen Körnern des Rasters, die Gelb nicht durchlassen; die letzteren den roten und grünen Körnern, die das Natriumlicht so gleichmäßig durchlassen, daß unter den genannten Bedingungen die roten und grünen Körner überhaupt nicht unterschieden werden können; hier sind eben die Voraussetzungen für das Zustandekommen einer Gelbmischung erfüllt. Ein ganz anderes Bild erhält man bei Beleuchtung mit der gelben Quecksilberlinie: hell erscheinen hier nur die grünen Körner, die roten und blauen dunkel (und zwar die letzteren noch etwas dunkler als die ersteren). Hier kommt das Rot nicht mehr zur Mitwirkung und die gelbe Quecksilberlinie muß grün erscheinen. Auffällig erschien uns zuerst, bevor wir diese Versuche gemacht hatten, daß eine so kleine Wellenlängendifferenz einen solchen Unterschied bedingen sollte; aber auch die genaue Messung der Durchlässigkeitskurve der roten, grünen und blauen Rasterkörner mit dem Spektralphotometer bestätigt das Gesagte. Um ein Mißverständnis zu vermeiden, sei noch folgendes hinzugefügt: Man kann aus Lithiumrot und Thalliumgrün sowohl die D-Linie des Natriums als auch die gelbe Quecksilberlinie dem Farbton nach herstellen, so daß sie für das menschliche Auge von den spektralen Farben ununterscheidbar sind. Diese Mischungen werden selbstverständlich beide von der Agfaplatte richtig im Farbton wiedergegeben, nämlich gelb. Damit hängt es auch zusammen, daß die Farbplatten, so glänzend sie zum Teil die Körperfarben wiedergeben, die ja Mischfarben sind, so wenig befriedigen bei der Aufnahme etwa des kontinuierlichen Spektrums.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im Oktober 1925.

(Eingegangen 10. Oktober 1925.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

H. Lorenz (Danzig-Langfuhr), Magnetische Hysteresis als Reibungseffekt [1]).

Auf Grund der Vorstellung einer Drehung kleiner Magnetpaare im Innern eines Eisenstabes durch das Erregerfeld gegen elastische und Reibungs-Kräfte sowie einer einfachen Näherungsformel für deren Verteilung werden zunächst die Gleichungen der Magnetisierungskurve aus dem neutralen Zustande abgeleitet. Daraus ergeben sich dann diejenigen der symmetrischen und asymmetrischen bequem zu verzeichnenden Hysteresisschleifen in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung, die sich auch auf den Hysteresisverlust für schwache Magnetisierungen erstreckt.

Diskussion.

Herr Kaufmann: Die weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung, welche das interessante mechanische Modell der magnetischen Hysteresis zeigt, das Herr L. uns entwickelt hat, erscheint durchaus plausibel, wenn man die rechnerischen Grundlagen mit denen der Weissschen Theorie vergleicht. Der kritischen Feldstärke, welche einen Weissschen Elementarkristall zum Umklappen bringt, entspricht die maximale Reibung bei L. Der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Kristallvektoren über die Oberfläche der Einheitskugel entspricht die angenommene, wenn auch zahlenmäßig stark abweichende Verteilung der maximalen Reibung. Die Resultate müssen also qualitativ übereinstimmen.

1) Vgl. H. Lorenz, „Magnetisierungskurve und Hysteresisschleifen". Zeitschr. für techn. Physik 1921, S. 71 ff., wo die Rechnungen ausführlich wiedergegeben sind.

F. Wever (Düsseldorf), Über die Konstitution des Eisens.

Die überaus große Veränderungsmöglichkeit der physikalischen Eigenschaften des technischen Eisens hat ihre wesentliche Ursache darin, daß das elementare Eisen in mehreren allotropen Modifikationen auftritt, die sich dem steten Begleiter des technischen Eisens, dem Kohlenstoff, gegenüber sehr verschieden verhalten. Eine systematische Erforschung des technischen Eisens von allgemeinen physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus wird sich daher zunächst mit einer Klärung der Allotropie des Eisens beschäftigen müssen, um auf der damit gegebenen Grundlage eine Deutung für das Verhalten der verschiedenen Eisenmodifikationen dem Kohlenstoff sowie den sonstigen Legierungsbestandteilen gegenüber zu versuchen.

Die ältere, zuerst von Osmond entwickelte Auffassung dreier voneinander unabhängiger Phasen des Eisens, einer α-Form unterhalb der Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit

bei 768⁰, einer β-Form zwischen 768 und 906⁰ und einer γ-Form oberhalb 900⁰, erfuhr durch die Untersuchungen von Ruer und Kaneko bzw. Ruer und Fick eine Ergänzung durch die Sicherstellung der δ-Phase oberhalb 1400⁰ C. Im Laufe der Entwicklung, deren klassischer Stand durch eine Arbeit Ed. Maurers über das β-Eisen niedergelegt ist, schied die β-Form wiederum als selbständige Phase aus.

Der damit oberflächlich skizzierte Bestand erfuhr durch die Einführung röntgenometrischer Untersuchungsmethoden in die Metallforschung eine ungeahnte Erweiterung und Vertiefung. Vor allem brachten die Arbeiten A. Westgrens Klarheit über die Strukturänderungen an den Umwandlungspunkten. Danach bleibt das raumzentrierte kubische Gitter des α-Eisens bis 906⁰ ungeändert erhalten; die flächenzentrierte kubische Form des γ-Eisens schlägt bei 1400⁰ wieder in die raumzentrierte Form des δ-Eisens zurück. Die damit gegebene Ähnlichkeit in der Kristallstruktur zwischen α- und δ-Phase des Eisens findet sich im übrigen in augenfälliger Form in den magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften wieder.

Ausgehend von einer theoretischen Überlegung G. Tammanns über den molekularen Aufbau fester isotroper und anisotroper binärer Mischungen wird sodann die Vorstellung entwickelt, daß die $\alpha\gamma$- und die $\gamma\delta$-Umwandlung des reinen Eisens in binären Systemen vom Typus Eisen—Silizium durch kontinuierliche Linienzüge ohne Tripelpunkte verbunden sind; damit ist zugleich die Auffassung angenommen, daß die α- und die δ-Modifikation des Eisens eine identische Phase darstellen, in deren Zustandsfeld keinerlei Umwandlungen mehr vorkommen. Diese Vorstellungen erfahren durch inzwischen abgeschlossene Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung über die binären Systeme Eisen—Silizium und Eisen—Zinn eine weitgehende Bestätigung.

Die entwickelten Vorstellungen über die Allotropie des Eisens ermöglichen nunmehr eine unmittelbar anschauliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des α- und γ-Eisens dem Kohlenstoff gegenüber. Nachdem bereits früher nachgewiesen werden konnte, daß der Kohlenstoff in Abweichung von dem normalen Isomorphismus bei der Bildung einer festen Lösung nicht an Stelle von Eisenatomen in das γ-Raumgitter eingeht, sondern vielmehr sich in dessen Lücken setzt, war damit zugleich auch verständlich gemacht, daß alsdann dem α-Eisen ein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff nicht zukommen kann, da das raumzentrierte α-Gitter Lücken von der erforderlichen Größe nicht aufweist.

Bei schneller Abkühlung entsprechend dem technischen Vorgange der Stahlhärtung erfahren die gekennzeichneten Verhältnisse weitgehende Verschiebungen. In Übereinstimmung mit der von Ed. Maurer entwickelten Härtungstheorie wird angenommen, daß im gehärteten Stahl der Kohlenstoff atomdispers in das α-Gitter eingesprengt ist; da diesem ein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff nicht zukommt, ist damit die Veranlassung zu tiefgehenden Störungen des Gitters gegeben, die wiederum die Ursache für die Glashärte darstellen.

Diskussion.

Herr Eucken: Aus der Tatsache, daß die α-Modifikation des Eisens oberhalb und unterhalb der γ-Modifikation existiert, folgt, daß das Existenzgebiet des γ-Eisens im p-T-Diagramm vom γ-Eisen rings umschlossen wird. Wir haben hier die seltene Verwirklichung einer Möglichkeit vor uns, wie sie von Tammann öftes theoretisch diskutiert wurde.

Thermodynamisch verlangt die Existenz des α-Eisens oberhalb und unterhalb des γ-Eisens, daß die Umwandlungswärme α-Eisen — γ-Eisen ihr Vorzeichen umkehrt. Dies wird nach dem Kirchhoffschen Satze dadurch verständlich, daß die Atomwärme des γ-Eisens um durchschnittlich etwa 2 cal kleiner als die des α-Eisens ist. Innerhalb des sich über ca. 500⁰ erstreckenden Existenzgebietes des γ-Eisens nimmt die Umwandlungswärme daher um etwa $2 \times 500 = 1000$ cal, d. h. um einen höheren Betrag als ihren Absolutwert (ca. 400 cal pro Mol) bei 900⁰, ab.

Herr Berndt: Ich möchte fragen, ob die bekannten Anlaßgefüge (Osmondit, Sorbit) dadurch entstehen, daß beim Anlassen der elementar in das Raumgitter eingelagerte Kohlenstoff in das Eisenkarbid übergeht.

Herr Wever: Beim Anlassen gehärteter Kohlenstofflegierungen vollzieht sich ein allmählicher Übergang aus dem beim Abschrecken fixierten instabilen Zustand, α-Eisen in hochdisperser, durch den eingelagerten Kohlenstoff verspannter Form, in das stabile Gefüge, α-Eisen mit ungestörtem Raumgitter von normalem Parameter, Kohlenstoff als kristallisiertes Eisenkarbid. Dieser Übergang läßt sich im Gefügebild wie auch in den physikalischen Eigenschaften deutlich verfolgen.

O. v. Auwers (Berlin), Über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften silizierter Bleche.

Die Auffassung, daß die Wattverluste eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Korngröße

des Materials zeigen, findet sich in neuerer Zeit wiederholt in der Literatur[1]) vertreten, so daß es erwünscht ist, diese wichtige Frage einer besonderen Untersuchung zu unterziehen. Die verschiedensten Gründe lassen hierfür silizierte Dynamobleche besonders geeignet erscheinen, vor allem, weil man bei diesen nach Untersuchungen von Gontermann, Wever u. a.[2]) bei 2,5 Proz. *Si*-Gehalt sicher frei von Umwandlungspunkten ist, die Rekristallisation also ohne Gefahr einer neuen Kornbildung durchführen kann.

Untersuchungen der Remanenz, Koerzitivkraft, der μ-Kurven und der Wattverluste zwischen 200—1000° C haben übereinstimmend, einerlei wie die thermische Behandlung durchgeführt war[3]), Optima der magnetischen Eigenschaften zwischen 700 und 1000° C ergeben je nach der Wahl der während des Glühens umgebenden Atmosphäre, während sich der Rekristallisationsprozeß bei allen untersuchten Proben unabhängig vom umgebenden Gase erwies und merklich stets zwischen 900—1000° C einsetzte. Die Korngröße wurde in fast allen Fällen um viele 100 oder 1000 Proz. verändert, was nach Yensen nach seiner Gleichung

$$W_h = 65\sqrt{N} + C$$

(wobei W_h der Wattverlust und N die Kornzahl pro mm² ist) eine beträchtliche Änderung der Wattverluste stets zwischen 900 und 1000° bedingen müßte.

Wie schon betont, lagen die starken Änderungen der magnetischen Charakteristika keineswegs immer bei den gleichen Temperaturen, bei der die Rekristallisation vornehmlich eintrat, sondern variierten mit dem Gase der umgebenden Atmosphäre. Der Schluß einer zwangsläufigen Abhängigkeit der Remanenz, Koerzitivkraft der μ-Kurven und der Wattverluste von der Korngröße erscheint also in dieser Strenge nicht erlaubt. Es mag dahingestellt bleiben, ob die Faktoren, die die Rekristallisation und damit die Korngröße bedingen, dieselben sind, wie die, von denen die magnetischen Eigenschaften im wesentlichen abhängen, z. B. Härte, innere Spannungen usw., doch können beide, Korngröße und magnetische Eigenschaften, unabhängig voneinander charakteristische Veränderungen bei verschiedenen Temperaturen erleiden.

1) T. D. Yensen, Journ. Am. Inst. El. Eng. Mai 1924; E. T. Z. **45**, 534, 1924; K. Daeves, Stahl und Eisen, 1283, 1924.

2) G. Gontermann, Zeitschr. f. anorg. Chemie, **59**, 385, 1908; F. Wever, Vortrag a. d. Danziger Physikertag, 1925 (diese Zeitschr. **26**, 698, 1925).

3) Der Vortrag erscheint ausführlicher i. d. Zeitschr. f. techn. Physik 1925

Diskussion.

Herr Wever: Es würde zu begrüßen sein, wenn die Kornvergrößerung so weit getrieben werden könnte, daß die untersuchten Proben aus Einkristallen bestehen. Die in dieser Hinsicht vorhandenen Schwierigkeiten dürften heute nicht mehr unüberwindlich sein.

Herr Gerlach: Für den Magnetisierungsvorgang ist die Korngröße sehr wesentlich, wie man unter anderem durch Untersuchung des Barkhauseneffekts feststellen kann.

Herr Ehlers: Ich halte es für sehr notwendig, die nur für das Interessengebiet der Starkstromtechnik gültigen Untersuchungen auch für schwächste Wechselfelder eingehender durchzuführen. Arbeiten von Gumlich sowie technische Erfahrungen der AEG. bestätigen in manchen Fällen das Yensensche Gesetz insofern, als mit wachsender Kornzahl die Hysteresisverluste, aber auch die Anfangspermeabilität wachsen. Man ist daher in der Schwachstromtechnik — im Gegensatz zu den von Auwers angegebenen Regeln — zur Erzielung hoher Anfangspermeabilitäten oft gezwungen, zwar hohe Temperaturen von 900—1000°, aber kurze Glühzeiten und schnelle Abkühlung anzuwenden.

Herr v. Auwers: Selbstverständlich bildet der Einkristall den anzustrebenden Idealfall. Versuche nach dieser Seite sind im Gange. Einkristalle aus reinem Eisen sind jedoch noch schwierig herzustellen. Unterschiede bei statischer und dynamischer Bestimmung der Wattverluste können die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen Yensens und des Verfassers nicht erklären.

F. Stäblein (Essen), Über Dauermagnete.

Es ist bekannt, daß die magnetischen Eigenschaften des Eisens sehr wesentlich von seiner Modifikation abhängen, ich erinnere nur an die Tatsache, daß der sogenannte Austenit, also das γ-Eisen, unmagnetisch ist. Wenn wir indessen die fast unübersehbare Zahl von Eisenlegierungen in bezug auf ihre Eignung für Dauermagnete durchmustern, so spielen die feineren Unterschiede im Gefüge des α-Eisens eine wesentliche Rolle. Dabei laufen die Änderungen der magnetischen Eigenschaften häufig mit denen der mechanischen Eigenschaften parallel. Dies benutzt man vielfach auch praktisch bei der hauptsächlich in Amerika üblichen sogenannten „magnetischen Analyse", wo bei der laufenden Betriebskontrolle von Massenteilen z. B. die richtige Härtung oder andere Wärmebehandlungen mittels einfacher magnetischer Meßeinrichtungen auf ihre richtige Durchfüh-

rung hin überwacht werden[1]). Man findet z. B., daß bei ein und demselben Stahl mechanische Härte und Koerzitivkraft ungefähr übereinstimmend wachsen oder abnehmen. Doch gilt diese Beziehung nicht allgemein zwischen Stahlen verschiedener Zusammensetzung. Es würde zu weit führen, wenn wir den Zusammenhang zwischen Gefüge und magnetischem Verhalten im einzelnen verfolgen wollten, auch treten diese Beziehungen bei Dauermagnetstahl nicht so in den Vordergrund wie gegebenenfalls bei Dynamoblech, wo man z. B. einen Einfluß der Korngröße auf die Form der Hystereseschleife festgestellt hat. Größere Änderungen im magnetischen Verhalten eines Stahles, als sie durch verschiedene mechanische und Wärme-Behandlung allein möglich sind, lassen sich durch Legieren des Eisens mit einigen Elementen der Chromgruppe erzielen, also durch Chrom selbst, dann auch durch Molybdän und Wolfram. Neuerdings haben sich die Eisen—Kobalt-Legierungen als ganz besonders günstig erwiesen. Ich möchte Ihnen nun an einer Reihe von Lichtbildern die kennzeichnenden Magnetisierungskurven der heute gebräuchlichen, handelsüblichen Magnetstahlsorten vorführen. Der Maßstab ist bei allen Bildern der nämliche, so daß ein Vergleich ohne weiteres möglich ist.

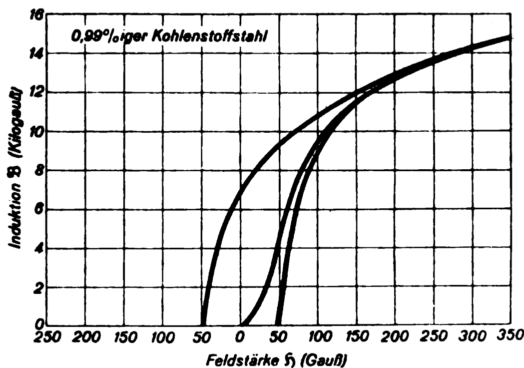


Fig. 1.

Kurve eines gehärteten Kohlenstoffstahles mit 1 Proz. *C*[2]); wir finden eine Remanenz von 6700 und eine Koerzitivkraft von etwa 50 Gauß. Heute wird dieser unlegierte Stahl nur noch für ganz billige Magnete verwendet.

Durch Zusatz von 2 Proz. *Cr* werden die magnetischen Eigenschaften wesentlich verbessert. Die Remanenz ist auf 10000, die Koerzitivkraft auf 60 gewachsen.

1) Wegen näherer Angaben vgl. Sammelreferat in St. u. E. **43**, 822/4, 1925.

2) Aus Gumlich, Magnetische Messungen. Braunschweig 1918.

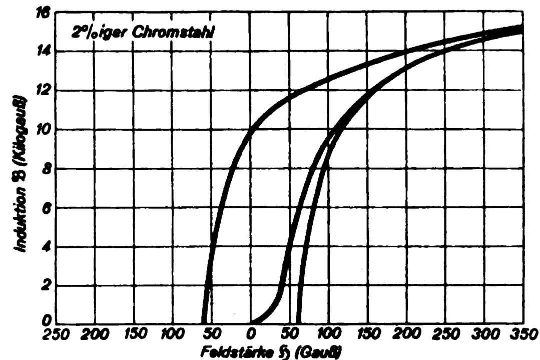


Fig. 2.

Etwa ebenso gebräuchlich ist der noch etwas bessere 5 proz. Wolframstahl, der allerdings des kostspieligeren Wolframzusatzes wegen auch etwas teurer ist. Der Wolframstahl war bis vor wenigen Jahren der für Dauermagnete am

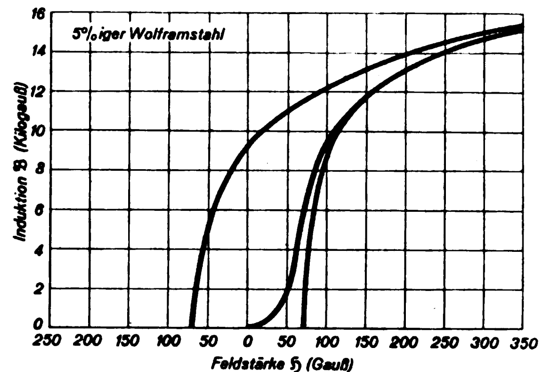


Fig. 3.

besten geeignete Stahl. Wie schon oben erwähnt, besitzen wir jetzt in gewissen Kobaltlegierungen ein Material, das etwa viermal soviel leistet wie der Wolframstahl. Die drei nächsten Abbildungen zeigen den Einfluß wachsender Mengen von Kobalt. Der Stahl ist der Firma

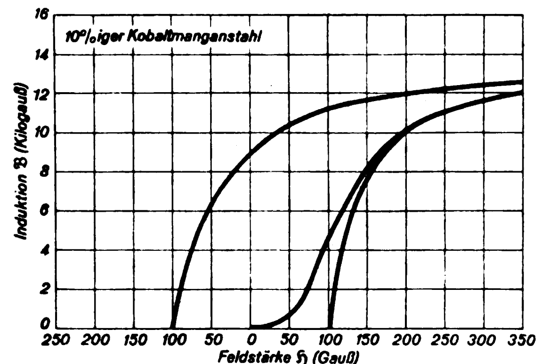


Fig. 4.

Krupp unter dem Namen Koerzit geschützt. An seiner Entwicklung hat Geheimrat Gumlich einen wesentlichen Anteil genommen.

10 Proz. *Co*; Koerzit III; die Koerzitivkraft ist auf 100 gestiegen; die Remanenz bleibt praktisch gleich, sie liegt stets in der Gegend von 9000.

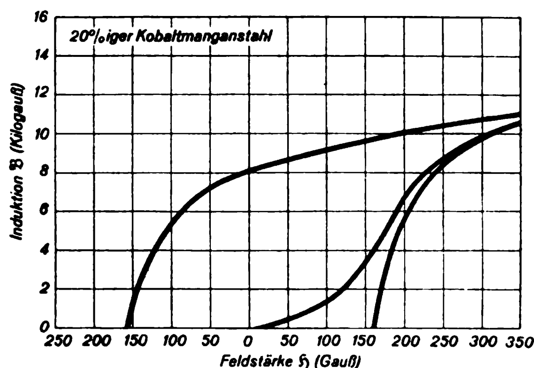


Fig. 5.

20 Proz. *Co*; Koerzit II; Koerzitivkraft 160.

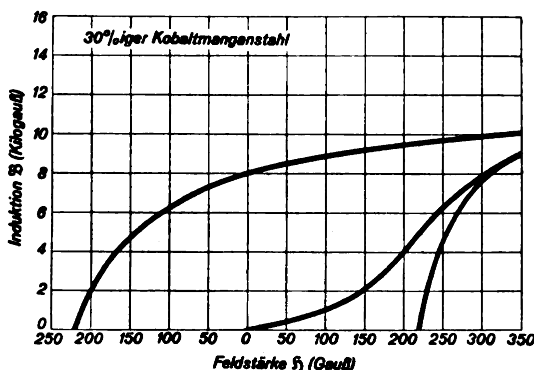


Fig. 6.

30 Proz. *Co*; Koerzit I; mit dieser Legierung werden Koerzitivkräfte von etwa 220 Gauß erreicht.

Neuerdings kommt unter dem Namen Koerzit A ein 15proz. Kobaltmagnetstahl in den Handel, der durch Zusatz von Molybdän lufthärtend ist, während alle bisher aufgezählten Stähle in Wasser, eventuell in Öl abgelöscht werden. Seiner Leistung nach steht er dicht unter dem Koerzit I, ist aber des geringeren Kobaltgehaltes wegen billiger. Da er nichts grundsächlich Neues bietet, wurde auf die Mitteilung seiner Magnetisierungskurve verzichtet.

Der besseren Übersicht wegen sind hier die Leistungen (so bezeichnet man häufig das Produkt aus Remanenz und Koerzitivkraft) der genannten Magnetstahlmarken schaubildlich darge-

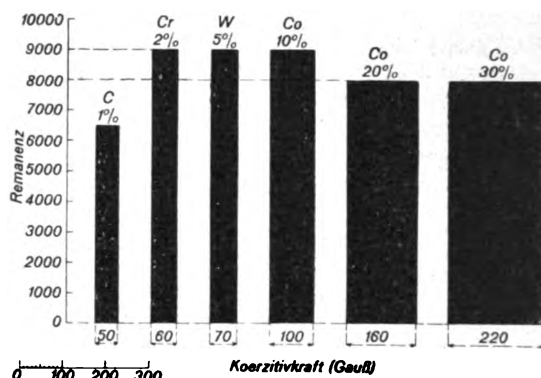


Fig. 7.

stellt. Die Höhe des entsprechenden Rechtecks gibt ein Vergleichsmaß für die Remanenz, die Breite desselben ein Maß für die Koerzitivkraft, der Flächeninhalt also einen Anhalt für die Güte des aus dem zugehörigen Stahl hergestellten Magneten.

Prüfung der magnetischen Eigenschaften.

Es ist vielleicht nicht unnötig, auch hierüber einige Worte zu verlieren, trotzdem gerade über die magnetischen Meßmethoden im Schrifttum ausführliche Angaben zu finden sind. Ich brauche hier nur z. B. an das ausgezeichnete Buch von Gumlich, Magnetische Messungen, zu erinnern. Wenn also etwas näher auf die Meßanordnung selbst eingegangen wird, so geschieht dies deshalb, weil es sich in unserem Fall nicht darum handelt, die magnetischen Eigenschaften eines einzelnen Probestückes mit der größtmöglichen Genauigkeit zu bestimmen. Dies ist nach den im genannten Schrifttum angegebenen und eingehend untersuchten Verfahren immer möglich. Für die Praxis kommt es jedoch darauf an, große Mengen von Versuchsmaterial in möglichst kurzer Zeit zu bewältigen. Man muß also für diesen Zweck davon absehen, einen geschlossenen Ring zu untersuchen oder ein Ellipsoid sich abdrehen zu lassen, weil die Herstellung und Vorbereitung der Proben viel zu viel Zeit kostet. Man wird also lieber Jochapparate verwenden, die bei genügender Genauigkeit einfachere Probenformen, z.B. Kreiszylinder, zu untersuchen gestatten und deren Handhabung nicht so zeitraubend ist wie z. B. die des ballistischen Galvanometers. Sehr vielfach im Gebrauch ist der Apparat nach Koepsel-Kath, dessen schematischen Aufbau Sie in Fig. 8 vor sich sehen und der wohl in den meisten Versuchsanstalten in Gebrauch ist, wo gelegentlich Magnetisierungskurven hergestellt werden müssen. Der durch ein Feld be-

stimmter Größe im Probestab erzeugte Kraftfluß nimmt wegen der großen Permeabilität des Jochmaterials den bequemen Weg durch dieses und lenkt die drehbare, in ihrem kreisförmigen Schlitz bewegliche Spule S proportional zu seiner Kraftliniendichte ab. Der an der

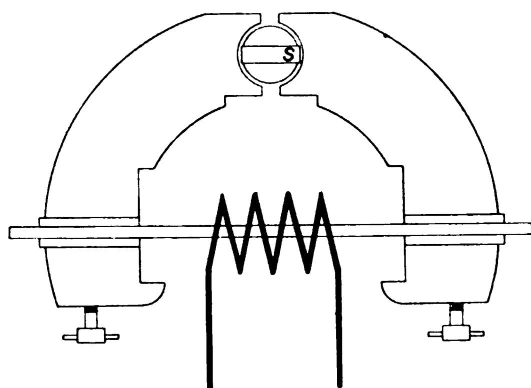


Fig 8.

Drehspule befestigte Zeiger spielt über einer geeichten Skala und erlaubt so eine unmittelbare Ablesung der Induktion. Nach Anbringung einer kleinen, empirisch an Material mit bekannten Eigenschaften bestimmten Scherung ist die Kurve gebrauchsfertig. Bei vielen Werken wird der Koepselapparat auch tatsächlich für die Prüfung von Dauermagnetstahl verwendet.

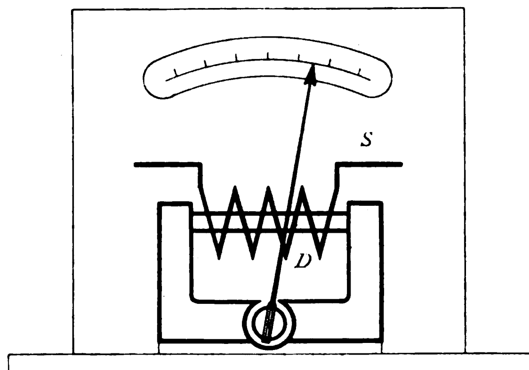


Fig. 9.

Für die laufende Überwachung der Magnetstahlproduktion ist indessen die Herstellung der Proben sehr störend. Auch verziehen sich die ca. 30 cm langen und nur 6 mm dicken Stäbe sehr leicht beim Härten. Wir haben deshalb nach einer Anordnung gesucht, die das übliche Stangenprofil ohne besondere Bearbeitung zu untersuchen gestattet, aus dem z. B. die Feldmagnete für elektrische Meßinstrumente gebogen werden. Hierfür benutzen wir gegenwärtig einen Apparat, dessen Schema wir in Fig. 9 vor uns haben. Ein 10 cm langes Stück der gewalzten Stange wird gehärtet und in die Spule S zwischen die beiden Flächen des Joches gebracht. Durch die Feldspule wird kurze Zeit ein starker Strom geführt, der die Probe hoch magnetisiert. Der magnetische Kraftfluß bringt in üblicher Weise eine Drehung der kleinen stromdurchflossenen Spule D hervor, an der der Zeiger sitzt, genau wie bei dem vorhin erwähnten Koepselapparat. Ebenso wie dort ist die Skala gleich nach Kraftlinien pro Quadratzentimeter geeicht. Die verschiedenen Querschnitte der Proben werden durch geeignete Einstellung des Hilfsstromes in der Drehspule D berücksichtigt. Der ursprünglich von der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt, hergestellte Apparat wurde hauptsächlich von Prof. Würschmidt auf seine jetzige Gestalt gebracht. Er hat vor kurzem einen Ruf nach Tukuman in Argentinien angenommen, sonst hätte er Ihnen selbst über seine Arbeiten auf diesem Gebiete vorgetragen. Nähere Einzelheiten über Eichung usw. finden sich in den letzten Jahrgängen der Zeitschr. f. Physik. Die Überwachung der Fabrikation von Magnetstahl findet nun bei der Firma Krupp, Essen, in der Weise statt, daß von jeder Walzung eine Stichprobe entnommen wird, bestehend aus mehreren 10 cm langen Stücken, die bei verschiedenen Temperaturen gehärtet werden. So gewinnt man ein Bild von der günstigsten Härtetemperatur und kann aus irgendwelchen Gründen verdorbene Walzungen vor dem Versand ausscheiden. Zu gleicher Zeit fördert die laufende Überwachung eine Verbesserung des Erzeugnisses selbst, da so allmählich die vorteilhaften oder schädlichen Wirkungen der einzelnen chemischen Bestandteile des Stahles mittels der von Daeves entwickelten Großzahlforschung erkannt werden können, ebenso wie die zweckmäßigste Art des Fabrikationsvorganges. Neuerdings sind Bestrebungen im Gang, für die Prüfung von Dauermagnetstahl einen einheitlichen Apparat herauszubringen, der für die Magnetstahl erzeugende und verbrauchende Industrie dasselbe bedeuten würde wie jetzt der Koepselapparat für die Stahlwerke und Elektrizitätsfirmen bei Dynamostahlguß. Wir stehen darüber in Unterhandlungen mit den maßgebenden Firmen. Die Einführung einer einheitlichen Prüfungsmethode hätte den großen Vorteil, daß die Abnahmebedingungen sich sehr einfach und klar ausdrücken lassen würden, während jetzt noch darüber oft Schwierigkeiten auftreten. Zur Prüfung des Magnetstahls gehört auch eine Angabe, welche kennzeichnenden Größen sich am besten zur Beurteilung eines Stahles eignen, natürlich besonders vom physikalischen Standpunkt aus

betrachtet; für die Fabrikation wäre daneben noch wichtig: leichte Bearbeitbarkeit im geglühten Zustand, nicht zu große Empfindlichkeit gegenüber etwas abweichender Härtetemperatur, mäßiger Härteausschuß usw. Als charakteristische Größen wird man selbstverständlich Remanenz und Koerzitivkraft beibehalten. Beim Vergleich verschiedener Stahle wird auch das Produkt aus Remanenz und Koerzitivkraft, für das der Name „Leistung" vorgeschlagen worden ist, gute Dienste leisten. Die einwandfreieste Kennzeichnung eines Magnetstahls wäre natürlich diejenige durch seine vollständige Magnetisierungskurve bzw. mindestens durch das linke

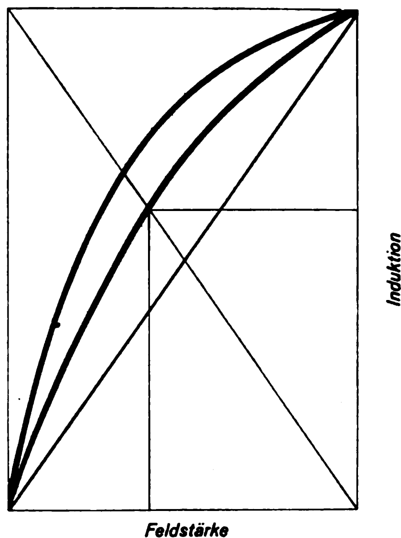


Fig. 10.

obere Viertel der Hysteresisschleife, ein Verfahren, wie es beim Bau von elektrischen Maschinen bzw. bei der Abnahme von größeren Schmiedeteilen für dieselben ja gang und gäbe ist. Solange sich dieser Brauch jedoch noch nicht eingebürgert hat, ist zur möglichst vollständigen Kennzeichnung eines Stahls eine weitere Angabe angebracht, die etwas über die Form der Kurve zwischen den beiden Punkten Remanenz und Koerzitivkraft aussagt. In Fig. 10 sehen wir, um wieviel sich zwei Stähle noch unterscheiden können, trotzdem sie genau gleiche Koerzitivkraft und Remanenz besitzen. Besonders im englischen und amerikanischen Schrifttum hat sich deshalb in neuerer Zeit der Brauch entwickelt, das sogenannte $(B \times H)_{max}$ anzugeben, d. i. das Maximum des Produktes aus der Induktion und der zugehörigen negativen Feldstärke. Würschmidt hat nun gezeigt[1]), daß man dieses Maximum nicht durch punktweise Konstruktion zu suchen braucht, sondern auf einfache Weise erhält, wenn man über Remanenz und Koerzitivkraft ein Rechteck konstruiert und die Diagonale zieht. Der Schnittpunkt der Diagonale mit der Kurve entspricht dem Maximum des Produktes. Er hat ferner vorgeschlagen, den 8πten Teil der so erhaltenen Zahl bzw. ihres 1000sten Teils mit dem Ausdruck „Güteziffer" zu bezeichnen. Vielleicht ist es indessen noch zweckmäßiger, die Division mit 8π nicht auszuführen, da ja die Produkte selbst den gegenseitigen Vergleich ebenso erlauben. Beachtenswert ist jedenfalls die Tatsache, daß es unter Zuhilfenahme nur dreier Zahlenangaben wie Remanenz, Koerzitivkraft, Güteziffer gelingt, den für praktische Zwecke in Betracht kommenden Teil der Hysteresisschleife mit vollkommen genügender Genauigkeit zu rekonstruieren, indem man durch drei Punkte einen Ellipsenbogen legt.

Wir kommen nun dazu, die Gesichtspunkte zu betrachten, nach denen man für einen vorgegebenen Zweck die bestgeeignete Magnetstahlsorte zu wählen hat, und wollen uns zu diesem Zweck die einzelnen Anwendungsgebiete für Dauermagnete ins Gedächtnis zurückrufen. Am weitesten geht wohl der Gebrauch der Kompaßnadeln zurück. Um die unvermeidlichen Reibungswiderstände schnell und sicher überwinden zu können, ist es erwünscht, daß die Nadel oder die Nadeln ein möglichst großes magnetisches Moment besitzen, zugleich aber auch, daß sie möglichst kurz und leicht sind, um das Trägheitsmoment nicht zu sehr anwachsen zu lassen. In manchen Fällen will man die Anziehungskraft ausnützen, die Magnete auf in der Nähe befindliche Eisenteile ausüben, also ihre Tragkraft; in wieder anderen legt man Wert auf den Kraftfluß zwischen ihren Polen, der möglichst konstant und von Temperaturschwankungen und zufälligen Erschütterungen unabhängig sein soll, wie bei den Feldmagneten für elektrische Strommeßgeräte. Ähnliche Anforderungen werden auch bei den Magneten für Telephonhörer und den Feldmagneten für Dynamos kleiner Leistung gestellt.

Betrachten wir die Wirkungsweise der eben genannten Magnete näher, so finden wir, daß alle samt und sonders ihre Funktion um so besser ausfüllen werden, je größer ihr magnetisches Moment J oder je stärker der durch sie hindurchgehende Induktionsfluß $B \cdot q$ ($q =$ Querschnitt) ist. Daß beides gleichbedeutend ist, folgt ohne weiteres aus der Formel $B = H + 4\pi J$. Da H in der Regel von bedeutend kleinerer Größenordnung ist wie B oder $4\pi J$, sind die beiden letzteren Größen

1) Zeitschr. f. Physik, **29**, 175/85, 1925; El. Nachr. Techn. **2**, 20/6, 1925.

praktisch gleich. Wir kommen so zu dem Schlusse, daß die nach der Magnetisierung im Magneten zurückbleibende Induktion, also die Remanenz, möglichst hoch sein muß. Allerdings handelt es sich nicht um die sogenannte wahre Remanenz, die durch den Schnittpunkt der Magnetisierungskurve mit der B-Achse dargestellt wird, sondern um die scheinbare Remanenz, die stets kleiner als die wahre ist, und zwar je nach den Umständen oft ganz beträchtlich kleiner. Ich darf wohl, um die Darstellung ganz durchsichtig zu machen, an Dinge anknüpfen, die Ihnen aus jedem Physikbuch her geläufig sind. In Fig. 11 sehen wir das Schema eines

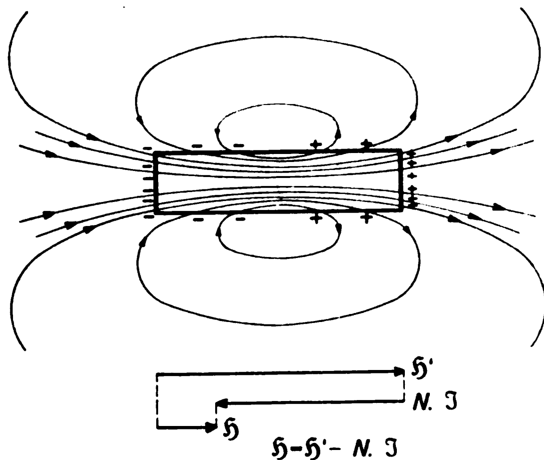


Fig. 11.

magnetischen Körpers unter dem Einfluß eines äußeren Feldes H', das z. B. durch eine stromdurchflossene Spule verwirklicht sein kann. Beim Durchgang der Induktionslinien durch die freie Oberfläche eines ferromagnetischen Körpers entsteht freier Magnetismus, positiver oder Nord-Magnetismus an der Austrittstelle, negativer an der Eintrittstelle. Die freien Belegungen, die gleichbedeutend mit Magnetpolen sind, erzeugen natürlich ein magnetisches Feld, das, wie der Augenschein lehrt, im Innern des Körpers der Richtung der Induktionslinien entgegengesetzt ist. Es ist leicht einzusehen, daß die Stärke dieses Gegen- oder „entmagnetisierenden" Feldes proportional mit der Magnetisierung wächst. Wir haben also die grundlegende Formel $H = H' - N \cdot J$, wo H das wirkliche innere Feld bedeutet. N bezeichnet man als den „Entmagnetisierungsfaktor". Graphisch stellt man die eben erwähnte Formel dar mittels der bekannten Scherungslinie der Fig. 12 $AC = N \cdot J$, $AB = CD$. Die Scherung ist nun in erster Linie von der Form der Magnete abhängig. Qualitativ ist das leicht einzusehen; denn das entmagnetisierende Feld ist vollständig bestimmt durch die entstehenden Pole oder genauer durch die Verteilung des freien Magnetismus. N ist nur 0 bei einem gleichmäßig starken geschlossenen Ring, wo keine Streuung auftritt. Ein kurzer dicker Magnetstab liegt seiner ganzen

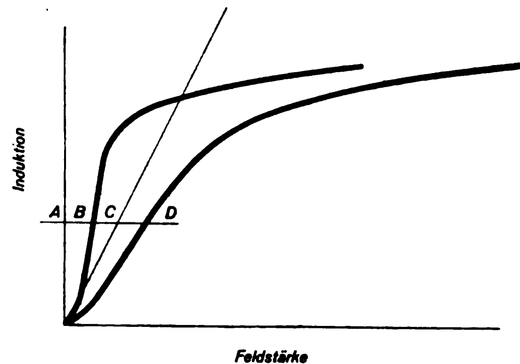


Fig. 12.

Länge nach in dem starken Feld, das die beiden Endbelegungen miteinander bilden; bei einem verhältnismäßig längeren Stab ist dieses Feld infolge der größeren Entfernung der Pole geringer, denn die Wirkung nimmt ja mit dem Quadrat der Entfernung ab. Bei einem langschenkeligen Hufeisenmagneten ist die Entmagnetisierung noch kleiner. Rechnerisch läßt

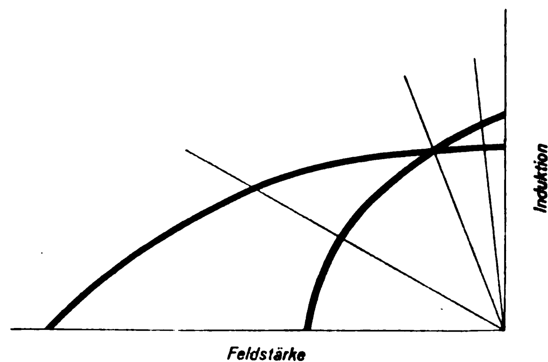


Fig. 13.

sich die Entmagnetisierung nur beim Rotationsellipsoid bestimmen, für alle anderen Formen ist man auf das Experiment angewiesen bzw. auf eine mehr oder weniger genaue Schätzung. Wir können aber annehmen, daß einer bestimmten Form ein bestimmter Entmagnetisierungsfaktor entspricht und damit eine bestimmte Scherungslinie, etwa eine der in Fig. 13 gezeichneten. Für unsere Zwecke brauchen wir uns nicht darum zu kümmern, daß die Scherungslinie unter Umständen keine Gerade ist oder daß man Grund zu der Annahme zu haben

glaubt, der Entmagnetisierungsfaktor könne außer von der Form auch noch, allerdings kaum merklich, vom Material abhängig sein. Wenn wir das beste Material für einen Galvanometerfeldmagneten z. B. auswählen wollen, brauchen wir uns nur seine Entmagnetisierungslinie aufzuzeichnen (es genügt dafür ein ganz roher Wert) und die Kurven der verschiedenen in Betracht kommenden Stahlsorten einzutragen. Derjenige Stahl, dessen Kurve die Scherungslinie im höchsten Punkt schneidet, gibt das stärkste Feld. Da bei dem gewählten Beispiel die Entmagnetisierung verhältnismäßig klein ist, kommt es in erster Linie auf die wahre Remanenz an, während die Koerzitivkraft nebensächlich ist. Man wird also zweckmäßig einen Chrom- oder Wolframstahl nehmen, die eine hohe Remanenz besitzen. Für einen kurzen, gedrungenen Magneten mit starker Scherung wäre z. B. ein Koerzit die richtige Lösung. Für Meßinstrumente kommt es ferner darauf an, daß die Feldmagnete gegen Temperaturschwankungen und gegen Erschütterungen unempfindlich sind. Über den Temperatureinfluß liegen bisher noch wenig systematische Untersuchungen vor, wenigstens für die heute gebräuchlichen Magnetstähle, sie sind jedoch für die nächste Zeit in Aussicht genommen. Gegen Erschütterungen erweisen sich Magnete um so widerstandsfähiger, je größer ihre Koerzitivkraft ist. Demnach würde sich für Zündmaschinen, Magnetos usw., die starken Stößen ausgesetzt sind, Kobaltmagnetstahl wahrscheinlich sehr gut bewähren. Zum Schluß noch eine kleine Bemerkung für die Konstruktion von Magneten, die aus den neuen Kobaltstählen hergestellt werden sollen. Die Stücke müssen auf Glashärte abgelöscht werden, es ist deshalb zur Vermeidung von Härterissen, Sprüngen usw. gut, gleich bei der Konstruktion darauf zu sehen, daß Gewindelöcher, Bohrungen usw. wenn nicht ganz vermieden, so doch auf das geringste Maß beschränkt werden. Sonst kann sehr viel Ausschuß entstehen.

Wenn ich auf manche Einzelheiten vielleicht nicht, wie wünschenswert, eingegangen bin, so war dies bei dem in großen Zügen gehaltenen Überblick und bei der knappen Zeit schlecht anders möglich. Falls für den einen oder anderen Punkt noch größeres Interesse besteht, läßt sich dem Mangel vielleicht noch in der Diskussion abhelfen.

Demonstrationsapparate: Um den Einfluß von Koerzitivkraft und Remanenz auf die Wirksamkeit von Magneten bei verschiedener Form möglichst anschaulich zu machen, wurden aus den sechs oben erwähnten Stahlsorten sowohl kurze Stabmagnete wie gewöhnliche Hufeisenmagnete hergestellt und auf die vor Ihnen stehenden Holzgestelle montiert. Bei den Stabmagneten hängt die Tragkraft in erster Linie von der Größe der Koerzitivkraft ab (großer Entmagnetisierungsfaktor!), die Länge der Gewichte nimmt zu vom Kohlenstoffstahl bis zum Koerzit I. Jeder Magnet trägt nur sein zugehöriges Gewicht oder ein leichteres, dagegen nicht mehr das nächstschwerere. Bei den geschlossenen Hufeisen ist der Unterschied in der Tragkraft viel geringer, da sie hier in erster Linie von der wahren Remanenz beeinflußt wird. Abgesehen vom Kohlenstoffstahl, trägt jeder Magnet 2 kg, aber schon bei 3 kg reißt jeder Anker ab. Es ist also praktisch kein ins Gewicht fallender Unterschied vorhanden.

Diskussion.

Herr Retzow: Der Herr Vortragende hat mit Recht auf die große Bedeutung hingewiesen, die die Erfindung der Kobaltmagnete für die Praxis bedeutet. Leider stehen der umfangreicheren Verwendung dieses Stahles zurzeit noch erhebliche Bedenken entgegen, von denen ich hier zwei hervorheben will: das sind erstens der Preis und zweitens die Härtetemperatur. Um mit dem letzten Punkt zu beginnen, ist das Temperaturgebiet zur Erreichung der günstigsten magnetischen Eigenschaft ein sehr begrenztes und beträgt beispielsweise in einem Falle 10^{0} C bei 1000 H'. Das bedeutet für betriebstechnische Verhältnisse selbst bei guten Einrichtungen erhebliche Schwierigkeiten. Der zweite Punkt betrifft den Preis. Die Preisgestaltung ist zum Teil bedingt durch die Tatsache, daß das Kobaltvorkommen sich in englischem Besitz befindet. Der Preis ist daher bedingt durch den Gehalt an Kobalt. Es wäre daher wünschenswert, zu erfahren, ob Erfolge vorliegen, die Kobaltmagnete den bekannten Wolframmagneten konkurrenzfähig zu machen.

Herr Gumlich: Die Härtung der *Co*-Magnetstähle geschieht am besten in kaltem Öl; die Abhängigkeit der Güte von der Härtetemperatur ist dann nicht so stark wie bei der Wasserkühlung.

Herr Emde: Will man außer Remanenz und Koerzitivkraft noch eine dritte Zahl zur Kennzeichnung eines Dauermagnets angeben, so ist die größte Rechtecksfläche an der Magnetisierungskurve kaum besonders geeignet. Denn derselbe Magnet verhält sich als Dauermagnet ganz anders wie als Elektromagnet. Bei den von Kempken untersuchten Ringen war die Permeabilität etwa 70, die eingeprägte Feldstärke etwa 70 Gauß maximal. Bei später untersuchten anderen Ringen war die Permea-

bilität etwa 30, die eingeprägte Feldstärke etwa 180 Gauß maximal. Der Einfluß der Gestalt ist hierbei natürlich berücksichtigt.

Herr Stäblein: Den von Herrn Retzow zum Ausdruck gebrachten Wünschen nach größerer Billigkeit und Unempfindlichkeit in bezug auf die Härtetemperatur des Kobaltmagnetstahls wird, so weit als heute möglich, Rechnung getragen durch den oben genannten lufthärtenden Koerzit A, wo ein Teil des Kobalts durch billigere Zusätze ersetzt ist und der ein Härtungsintervall von ca. 50⁰ besitzt.

Die Bemerkung des Herrn Prof. Emde bezieht sich auf Systeme mit veränderlichem magnetischen Schluß; also auch veränderlichem Entmagnetisierungsfaktor. Vgl. über die „reversible Permeabilität" E. Kempken, Ann. d. Phys. **20**, 1017, 1906; R. Gans, Ann. d. Phys. **27**, 1, 1908; J. Würschmidt, Zeitschr. f. Phys. **9**, 379, 1922. Ich bin hierauf nicht eingegangen, weil besonders für die neuen Stahle noch zu wenig sicheres Material vorliegt.

Adolf Smekal (Wien), Über den Einfluß von Kristallgitterporen auf Molekülbeweglichkeit und Festigkeit[1]).

Die Frage nach der Beweglichkeit neutraler oder elektrisch geladener Atome im Inneren kristallisierter Festkörper ist von einer für die Natur dieses Aggregatzustandes noch wenig gewürdigten Bedeutung. Bekanntlich sind es die Erscheinungen der Selbstdiffusion und der elektrolytischen Stromleitung, welche das Vorhandensein einer Fähigkeit zu molekularer Ortsveränderung auch für den festen Zustand sicherstellen. Beim flüssigen oder Gaszustande begegnet es keinem Zweifel, daß an derartigen Vorgängen sämtliche vorhandenen Atome oder Ionen in prinzipiell derselben Weise beteiligt sind. Die Kohäsion des festen Zustandes macht jedoch die Berechtigung einer derartigen Annahme für das Kristallinnere ungewiß, so daß im folgenden zunächst versucht werden soll, hierüber nähere Anhaltspunkte zusammenzustellen.

Die makroskopische Unveränderlichkeit der Körpervolumina, in welchen molekularer Materietransport stattfindet, hat vermutlich den Anlaß dazu gegeben, daß man bisher ausschließlich eine prinzipielle Gleichberechtigung aller chemisch gleichartigen Festkörperatome oder -ionen untereinander in Betracht gezogen hat. Hierzu wird angenommen, daß lokale Energieschwankungen eine Art Übergangswahrscheinlichkeit für sogenannte „Platzwechsel"-Vorgänge der Atome bzw. Ionen herbeizuführen vermögen. Geht man aber von der Vorstellung eines idealen Kristallgitterbereiches aus, wie ihn etwa die Bornsche Gittertheorie beschreiben würde, so stößt diese Annahme auf bemerkenswerte Schwierigkeiten. Wie die Ergebnisse der röntgenoptischen Strukturbestimmungen lehren, mangelt es im Inneren der Kristallgitter auch bei höheren Temperaturen an Raum für paarweise Vertauschungsvorgänge zwischen gleichartigen Gitterbausteinen. Dieses Bedenken läßt sich nun allerdings durch Annahme quasi-zyklischer Platzwechselvorgänge mehrerer Gitterbausteine untereinander beheben; es kommt dann aber sehr darauf an, ob man einen einzelnen solchen Platzwechsel als gitterdynamisch geordneten oder als ungeordneten Prozeß auffaßt. Im ersteren Falle hätte man es mit einem grundlegend neuartigen Elementarvorgang zu tun, welcher für den Gitterzustand charakteristisch sein müßte, für dessen Existenz bisher aber jedes weitere Indizium mangelt. Gitterdynamisch ungeordnete Platzwechsel würden anderseits zeitweisen lokalen Zusammenbrüchen der Gitterstruktur gleichkommen, also Schmelzvorgängen innerhalb submikroskopischer Raumgebiete. Während diese Vorstellung aber für positive und negative Elektrizitätsträger Beweglichkeiten gleicher Größenordnung voraussehen ließe, ergibt die Erfahrung fast stets das Gegenteil: eine Ionensorte ist meist praktisch unbeweglich. Die im Mittel gleichmäßige räumliche Verteilung der Platzwechselvorgänge würde ferner einen engen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitsdaten einerseits, Kompressibilitäts- und Ausdehnungskoeffizienten andererseits vermuten lassen; dies ist aber ebensowenig der Fall wie ein Parallelismus mit Gitterkonstanten bzw. Ionenabständen[1]). Der beim Schmelzpunkt auftretende scharfe Sprungwert der Leitfähigkeit zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand erlaubt bloß den Schluß, daß die Anzahl der beweglichen Leitungsträger im Ionengitter gegenüber seiner Schmelze um ein Vielfaches abgenommen hat; ob die Rolle dieser Leitungsträger individuellen Ionen vorbehalten ist oder der Reihe nach von beliebigen Gitterbausteinen übernommen werden kann, bleibt ungewiß.

Betrachtet man jetzt diejenigen Umstände, welche die Größe der Ionenleitfähigkeit in bisher gesicherter Weise zu beeinflussen vermögen, so zeigt sich sofort, daß diese auf keinerlei Volumenvorgänge Bezug haben. Nach v. Hevesy

1) Verkürzt vorgetragen, vgl. die Diskussion. Vorläufige Mitteilung: Wien. Akad. Anz. 25. Juni 1925.

1) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem. **101**, 337, 1922, § 5.

ist die Leitfähigkeit ausnahmslos um so größer, je größer der Energiegewinn ausfällt, welcher bei Überführung der Ionen in den neutralen Zustand erhalten werden kann[1]) — eine Eigenschaft, welche offensichtlich bloß den chemischen Charakter des Ionengitters kennzeichnet und über die räumliche Lokalisation der Platzwechselvorgänge nichts aussagt. Wie ebenfalls v. Hevesy gezeigt hat, nimmt sowohl die Ionenleitfähigkeit[2]) als auch die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion[3]) stark zu, wenn man vom Einkristall zum Kristallitaggregat übergeht; ebenso wie an den Erscheinungen der Fremddiffusion zeigt sich also, daß die Schaffung innerer Oberflächen den Platzwechsel um Größenordnungen zunehmen läßt. Die jüngsten Untersuchungen von G. C. Schmidt über Ionenstrahlen[4]) haben den Zusammenhang zwischen Ionenleitung und Oberflächenvorgängen noch wesentlich unterstrichen. Wie sich nämlich ergeben hat, senden die Ionenleiter schon bei mäßigen Temperaturen Ionenstrahlen temperaturabhängiger Geschwindigkeit aus, welche mit den beweglichen elektrolytischen Ionen wesensgleich sind. Die große Beweglichkeit der an äußeren und inneren Oberflächen befindlichen elektrolytischen Ionen bzw. Atome erscheint damit auch auf direktem Wege sichergestellt. Sie wird in mehrfacher Hinsicht überdies noch weiter belegt durch die atomaren Oberflächenbeweglichkeiten, welche bei der Kristallabscheidung aus dem Dampfstrahl[5]) sowie bei der Ausbreitung einseitiger Adsorptionsschichten über benachbarte Kristalloberflächen[6]) geradezu unmittelbar sinnfällig werden.

Die soeben aufgezählten experimentellen Tatsachen lassen erkennen, daß bisher überhaupt kein Umstand bekannt ist, welcher zugunsten eines echten Volumenvorganges bei der Elektrolyse oder Selbstdiffusion der Festkörper namhaft gemacht werden kann. Es liegt daher außerordentlich nahe, die Idee eines Volumenvorganges hier überhaupt auszuschalten und die genannten Erscheinungen grundsätzlich als Vorgänge an inneren und äußeren Oberflächen aufzufassen. Für das Folgende soll daher versuchsweise angenommen werden, daß im Inneren eines idealen Kristallgitterbereiches Platzwechselvorgänge prinzipiell ausgeschlossen sind, was mit der bisherigen theoretischen Behandlung derartiger Bereiche in befriedigender Weise harmoniert. Diese Annahme nötigt zu der Folgerung, daß selbst „ideale" wirkliche Kristalle grundsätzlich Poren und etwa noch andere Störungsbereiche, z. B. Fremdeinschlüsse, aufweisen[1]). Wenn es gelingt, diese Eigenschaft auf Grund experimenteller Tatsachen glaubhaft zu machen, so wäre damit eine wichtige allgemeine Erkenntnis bezüglich der Molekularkonstitution realer Festkörper sichergestellt, welche namentlich an ihren Festigkeitseigenschaften in maßgebender Weise zum Ausdruck gelangen muß.

Die Annahme, daß alle für die elektrolytischen (und Diffusions-) Vorgänge in Festkörpern wesentlichen Platzwechselprozesse (bei der üblichen Vermeidung von äußerer Oberflächenleitung) auf innere Oberflächen beschränkt sind, erscheint in der Tat durch mancherlei experimentelle Tatsachen direkt bestätigt zu werden. Als gröbstes Phänomen kommt hier die bekannte Faden- und Brückenbildung in Betracht, welche die wohldefinierten Stromleitungsbahnen bei größeren Stromstärken sogar makroskopisch sichtbar machen kann, ferner etwa die von Joffé erkannte Möglichkeit, flüssige Li-Ionen ohne Gitterzerstörung reversibel durch $NaCl$ und einige andere Kristalle zu elektrolysieren[2]). Daß es auf dem gleichen Wege nicht gelang, z. B. Cupro-Ionen ohne Gitterzerstörung in den Kristall hineinzubringen, entspricht der bemerkenswerten Selektivität, welche Siedentopf bei der „additiven" Färbung von Steinsalz mit Metalldämpfen gefunden hat[3]). Sie erscheint ferner in naher Beziehung zu der meist beobachteten Einseitigkeit der elektrolytischen Leitung in Festkörpern, welche namentlich von Tubandt und seinen Mitarbeitern gefunden worden ist[4]). Die An-

1) G. v. Hevesy, l. c. § 6.
2) G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Phys. **10**, 80, 1922.
3) G. v. Hevesy, Nature 9. Mai 1925.
4) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 337, 1924; Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 440, 1924; Th. Volmer, Zeitschr. f. Phys. **26**, 285, 1924; O. Gossmann, Zeitschr. f. Phys. **22**, 273, 1924. Zur Terminologie vergleiche man W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 106, 1925.
5) M. Volmer u. J. Estermann, Zeitschr. f. Phys. **7**, 13, 1921.
6) Vgl. z. B. K. Horowitz, Wien. Ber. (IIa) **132**, 375, 1923.

1) Hierbei ist von „groben" Gitterstörungen, Spalten und Rissen, selbstverständlich abgesehen. Daß solche weitgehendst beseitigt werden können, ist aus Untersuchungen von A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923, zu entnehmen, welcher durch hinreichend oftmaliges Umkristallisieren für Natronsalpeter und Ammoniumalaun zu reproduzierbaren elektrolytischen Leitfähigkeiten gelangte. — Das im Text vorgeschlagene Modell „wirklicher" Einkristalle weist mancherlei Berührungspunkte mit dem hypothetischen Begriff „geregelter Gitteraggregate" auf, welchen der Petrograph B. Sander, Jahrb. d. Wien. Geol. Bundesanst. **73**, 85, 1923; **75**, 181, 1925, anläßlich seiner grundlegenden Gefügeuntersuchungen eingeführt und benutzt hat. Ein prinzipieller Unterschied liegt aber darin, daß der Einkristall bei Sander erst durch Kaltreckung in ein „geregeltes Gitteraggregat" übergehen soll, während er hier im wesentlichen schon von vornherein ein solches Aggregat darstellt (Zusatz b. d. Korrektur).
2) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.
3) H. Siedentopf, Physik. Zeitschr. **6**, 855, 1905.
4) Siehe etwa den zusammenfassenden Bericht von B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 116, 1924.

nahme von Le Blanc, welcher dies auf die Bildung von Molekularaggregaten zurückführt[1]), entspricht in ausgezeichneter Weise der Vorstellung eines inneren Oberflächenvorganges, der erst bei weitgehender elektrischer Beanspruchung zum Zerfall des makroskopischen Kristallgitters führt. Die energetische Bildungsmöglichkeit der Le Blancschen Molekülkomplexe wird dabei in höchst einleuchtender Weise durch den bereits erwähnten Zusammenhang sichergestellt, den v. Hevesy zwischen Ionenleitfähigkeit und Neutralisationsenergie der Ionen aufgefunden hat und der dadurch überhaupt erst eine bestimmte Deutung erhält. Was die chemische Bildungsmöglichkeit solcher Komplexe anbetrifft, so könnte sie auf Grund neuerer kolloidchemischer Erkenntnisse von W. Pauli sen. im vorliegenden Falle möglicherweise sogar als besonders begünstigt angesehen werden[2]). Die häufige Unbeweglichkeit einer Ionensorte im Kristall, wie auch im Kristallit, würde somit dadurch zustandekommen, daß die Ionen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen an den Porenoberflächen stets Gelegenheit finden, durch chemische Bindung festgelegt zu werden, bevor sie merkliche Wegstrecken zurückgelegt haben. Da an makroskopischen freien „äußeren" Oberflächen solche Bindungsmöglichkeiten in geringerem Maße zur Verfügung stehen dürften, wird man erwarten, daß an derartigen Oberflächen unter Umständen auch bewegliche Ionen der sonst unverschieblichen Sorte vorkommen werden. Dies ist nun in der Tat der Fall bei einigen Versuchen von G. C. Schmidt, welcher bei einem außerordentlich großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen gearbeitet hat, während die gewöhnlichen Überführungsversuche einem sehr kleinen derartigen Verhältnisse entsprechen.

Für eine quantitative Prüfung der Porenvorstellung an derartigen Erscheinungen dürfte sich u. a.[3]) die Frage nach der Möglichkeit einer Kolloidtheorie der Mineralfärbungen eignen, welche bisher unter Hinweis auf die Festigkeit des Kristallgefüges erfolgreich bestritten worden ist[4]). Legt man die Porenvorstellung zugrunde, so zeigt sich, daß jene Theorie nicht bloß ohne jede weitere Schwierigkeit durchgeführt werden kann, sondern z. B. auch eine einleuchtende Deutung der Temperaturverschiedenheit des Farbenumschlages bei natürlich und künstlich gefärbten Steinsalzkristallen ermöglicht[1]). Aus der Leitfähigkeit des $NaCl$ sowie der Temperatur und Einstellungsdauer des Farbenumschlages seiner gefärbten Modifikationen kann dann unter plausiblen Voraussetzungen berechnet werden, daß die Größenordnung des gesamten Porenvolumens im allgemeinen unterhalb des Genauigkeitsgrades der besten Dichtebestimmungen liegt, so daß eine Gefahr für Konflikte der Porenvorstellung mit anderweitigen Tatsachen hier jedenfalls nicht besteht. Durch diese Rechnung wird übrigens auch die Erwartung nahegelegt, daß die in einigen Fällen bemerkten Unterschiede zwischen den gewöhnlichen und den röntgenoptischen Dichtebestimmungen im allgemeinen nicht auf die mangelnde Berücksichtigung von Poren-Rauminhalten zurückzuführen sein dürften.

Was nun das Porensystem an sich betrifft, so ist zunächst klar, daß es bei hinreichend geringer, submikroskopischer Dimensionierung von der gewöhnlichen optischen oder röntgenoptischen Wahrnehmung ausgeschlossen sein muß, wodurch auch dem praktisch ungeordneten Charakter der Selbstdiffusion Rechnung getragen sein würde. Eine indirekte optische Wahrnehmbarkeit scheinen jedoch die Siedentopfschen Färbeversuche an $NaCl$ und KCl mit hineindiffundierenden Alkalimetalldämpfen zu ermöglichen, bei welchen eine Zerstörung des Kristallgitters aus chemischen Gründen nicht in Betracht kommen dürfte. Immerhin aber kann man vorsichtshalber die aus der ultramikroskopischen Vermessung der Siedentopfschen Dünnschliffe erhaltenen Dimensionsverhältnisse als Grenzwerte für die gegenseitigen Abstände bzw. Durchmesser der Porengänge ansehen. Für die ersteren bekommt man bei $NaCl$ aus dem mittleren Abstand der dichtesten Gruppen von färbenden Teilchen etwa $2{,}10^{-4}$ cm, was für das benutzte Verfahren eine untere Grenze darstellen wird; die Teilchendurchmesser sind demgegenüber mit Sicherheit kleiner als $4{,}10^{-5}$ cm, was demnach bloß eine obere Grenze für die Weite der feinsten Porenstränge bedeuten kann. Steinsalzfärbungen, welche durch

1) M. Le Blanc u. M. Kröger, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 253, 1924.

2) Man vgl. hierzu etwa die analoge Verwertung der Ergebnisse von W. Pauli sen. für das Problem der $NaCl$-Färbungserscheinungen bei K. Przibram und M. Bělař, Wien. Ber. (IIa) **132**, 261, 1923.

3) Versuche über die Diffusionsgeschwindigkeit sowohl radioaktiver als auch nicht-radioaktiver Atome in Steinsalzkristallen sind an Material im Gange, welches der Verf. dem freundlichen Entgegenkommen von Hrn. Direktor Dr. H. Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien verdankt.

4) G. O. Wild und R. E. Liesegang, Zentralbl. f. Min. 1922, S. 481.

1) Diese Frage wird gelegentlich an anderer Stelle eine ausführlichere Behandlung finden. Vgl. hierzu die wichtigen Untersuchungen von K. Przibram und M. Bělař, Wien. Ber. (IIa) **132**, 261, 1923, oder K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. **20**, 196, 1923, welche allerdings in einigen hier wesentlichen Punkten ergänzungsbedürftig zu sein scheinen.

Elektrolyse, Diffusion oder aber auf lichtelektrischem oder natürlichem Wege zustandegekommen sind, können jedoch auch von Teilchen hervorgebracht werden, deren Durchmesser weit unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze gelegen sind, so daß selbst die Annahme von wesentlich geringeren Minimaldurchmessern der feinsten Poren noch zulässig erscheint. Die unverkennbar kristallographisch bedingte Anordnung der färbenden Teilchen spricht sehr dafür, daß die Begrenzungen der Porenvolumina durch verschiedene Gitterebenen gebildet werden, wie das ja auch für die konvexe äußere Kristallbegrenzung zutrifft. Die kristallographisch orientierte Begrenzung von Gefügestörungen und Fremdeinschlüssen an beliebigem kristallisierten Materiale ist von mineralogischer Seite übrigens schon so vielfältig makroskopisch wie mikroskopisch festgestellt worden, daß an ihrer allgemeinen Bedeutung nicht gezweifelt werden kann. Für eine allgemeine Verbreitung derartiger Störungen auch von submikroskopischer Beschaffenheit sprechen zahlreiche Farbeneffekte, welche durch Erwärmung oder Bestrahlung an vielen kristallisierten Substanzen hervorgebracht werden können — was bereits von Steinmetz für Fremdeinschlüsse ausgesprochen worden ist. Es wäre durchaus möglich, daß auch das gesamte große Gebiet der unselbständigen Stromleitung in Kristallen, welches von Pohl und Gudden in so außerordentlich erfolgreicher Weise bearbeitet worden ist[1]), auf eine Bevorzugung der Porenoberflächen durch die lichtelektrischen Strahlungswirkungen zurückgeführt werden könnte[2]). Die hier von H. Lenz[3]) auf Grund des Halleffektes zu etwa 10^{-6} cm bestimmte Größenanordnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen fällt gerade in die Größenordnung der Porendimensionen, bleibt hingegen vom Standpunkt der älteren Theorien völlig rätselhaft.

Bezüglich röntgenoptischer Indizien für die Wirksamkeit eines Porensystems in den Kristallen lassen sich demgegenüber vorläufig bloß vereinzelte Beobachtungstatsachen namhaft machen. Jedenfalls dürften hier vor allem Störungen der Gitterreflexion nach Richtung und Intensitätsverhältnissen in Betracht kommen. Einen Effekt der ersteren Art scheint jüngst Duane zufällig beobachtet zu haben[1]), während Darwin gewisse Intensitätsanomalien auf Unvollkommenheiten der Kristallstruktur zurückgeführt hat[2]).

Die vielleicht interessanteste und aktuellste Anwendung der Gitterporen-Vorstellung liegt endlich bei den Festigkeitsfragen. Schon die makroskopische Erfahrung lehrt, daß jeder Spalt, jedes Loch bei spröden Körpern im Sinne einer Herabsetzung ihrer Zerreißfestigkeit wirkt, bei überelastisch beanspruchbarem Material hingegen dessen Elastizitätsgrenze herabmindert. Wie zuerst A. A. Griffith gezeigt hat[3]), dessen theoretische Ausführungen vom Verfasser berichtigt worden sind[4]), kann man diese allgemeine Gesetzmäßigkeit für isotrope Körper aus der gewöhnlichen Elastizitätstheorie herleiten, wenn man die Zunahme der Oberflächenenergie berücksichtigt, welche beim Reißen oder plastischen Fließen mit Notwendigkeit eintritt. Wenn nun auch die idealsten wirklichen Einkristalle von einem Netz submikroskopischer Porengänge durchzogen sein sollen, so müßte man zumindest qualitativ folgern, daß ihre Zerreiß- bzw. Gleitfestigkeit allgemein kleiner sein müßte, als der molekularen chemischen Bindungsfestigkeit ihrer Bausteine entspricht. Das ist nun in der Tat der Fall, der Unterschied zwischen „molekularer" und „technischer" Festigkeit beträgt sogar zwei bis drei Größenordnungen! Für die Zerreißfestigkeit spröden Materials ist diese Diskrepanz schon öfters bemerkt worden, im Zusammenhang mit einer Löcherhypothese scheint aber erst Griffith auch ihre prinzipielle Bedeutung erwogen — wenn auch wiederum verlassen — zu haben. Wie die vorangehenden Ausführungen zu zeigen versucht haben, kann die Wirksamkeit submikroskopischer Porensysteme auch aus den ganz andersartigen Erscheinungen der Ionenleitung und Selbstdiffusion sowie aus direkten ultramikroskopischen Befunden erschlossen werden, so daß diese Auffassung jetzt neue, unabhängige und wirksame Stützen erhält. Daß

1) B. Gudden, l. c.

2) Eine nähere Prüfung dieser Auffassung hat seither zu Ergebnissen geführt, welche ihre volle Berechtigung sicherzustellen scheinen, worauf demnächst an anderem Orte näher eingegangen werden wird. Wie sich gezeigt hat, dürften nahezu sämtliche von der Bornschen Gittertheorie bisher unerklärt gelassenen Eigenschaften des kristallisierten Zustandes, insbesondere auch seine Wärmeleitfähigkeit, mittels der Gitterporen-Vorstellung einer plausiblen Deutung zugänglich sein (Zusatz b. d. Korrektur).

3) H. Lenz, Ann. d. Phys. **77**, 449, 1925.

1) A. H. Armstrong, W. Duane und R. J. Havinghurst, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 218, 1925.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. **43**, 800, 1922; siehe auch J. A. Wasastjerna, Soc. Fenn. Comm. Phys.-math. **2**, Nr. 15, 1924.

3) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. London, A **221**, 163, 1920; Physica **4**, 184, 1924.

4) A. Smekal, Naturwissenschaften **10**, 799, 1922. Vgl. ferner die auf meine Anregung entstandene Untersuchung meines verehrten Freundes K. Wolf, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3**, 107, 1923, welche überdies ein rechnerisches Versehen von Griffith berichtigt. In einem Nachtrag entwickelt Wolf höchst beachtenswerte Beziehungen der Griffithschen Betrachtungen zu den üblichen makroskopisch-halbempirischen Bruchtheorien.

die „technische" Gleitfestigkeit der Einzelkristalle ebenfalls um mehrere Größenordnungen hinter der „molekularen" zurückbleibt, kann aus der erst kürzlich von E. Schmid gemessenen Größe der ersteren unmittelbar gefolgert werden[1]).

Versucht man, die qualitative Bestätigung der geringen „technischen" Zerreiß- und Gleitfestigkeit nun auch quantitativ auszubauen, so stößt man einstweilen aber noch auf Schwierigkeiten theoretisch-rechnerischer Natur. Wie von Griffith gezeigt worden ist, läßt sich die Festigkeitserniedrigung des isotropen Materials durch vereinzelte Risse vorgegebener Längsdimensionen formelmäßig darstellen und an amorphem bzw. feinkristallinem Material auch experimentell bestätigen. Der gleiche theoretische Zusammenhang scheint sich größenordnungsmäßig ferner noch an kleinkörnigen polykristallinen Körpern zu bewähren, versagt jedoch völlig bei Einkristallen, wo er in manchen Fällen auf unmöglich große Rißdimensionen führt. Dieser anscheinende Mißerfolg ist überraschenderweise sogar schon als restlose Widerlegung der Löchervorstellung aufgefaßt worden[2]). Auch ohne weitere Rechnung ist jedoch klar, daß die Ansätze der Elastizitätstheorie weder auf körniges, noch auf einkristallines Material anwendbar sind und qualitativ eine Überschätzung der die Spannungsverteilung störenden Bereiche ergeben müssen. Diese Nichtanwendbarkeit kommt in der primitivsten Weise schon dadurch zum Ausdruck, daß die Elastizitätstheorie bereits den einkristallinen Gleitvorgang nicht zu erklären vermag, welcher wesentlich auf der Anisotropie der Gitterstruktur beruht; weitere, eher noch höher einzuschätzende Schwierigkeiten entstehen aus der gitterorientierten Begrenzung und der räumlich komplizierten Anordnung der Porenwege. Da eine rechnerische Erfassung dieser Umstände bisher nicht gelungen ist, muß man sich einstweilen auf Rückschlüsse beschränken, für welche eine teilweise Benutzung der experimentellen Tatsachen unvermeidlich bleibt. Hierzu mögen im folgenden bloß einige Beispiele herausgegriffen werden.

Aus der Erfahrung folgt, daß die Festigkeit des polykristallinen Materials stets größer ist als jene des einkristallinen, ferner daß sie mit abnehmender Korngröße zunimmt. Das ist nun nach dem Vorangehenden aber gerade vorauszusehen, wenn man die größere Herabsetzung der Festigkeit durch verborgene Gitterporen jener geringeren gegenüberstellt, welche angenähert elastizitätstheoretisch für die Korngrenzen als Risse in quasiisotropem Material gefolgert werden kann. In diesem Zusammenhange wären daher systematische experimentelle Untersuchungen jener Korngrößen von besonderem Interesse, bei welchen das Zerreißen vom Korninneren auf die Korngrenzen übergeht. Für die Vorstellung exakt ungestörter Kristallgitterbereiche ist der Gleitvorgang, namentlich aber das Auftreten paralleler Gleitflächenscharen von oft temperaturabhängigem Abstandsmittel unverständlich. Da auch die Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle in vielen Fällen dafür nicht verantwortlich zu machen ist, wird eine mittlere räumlich-statistische Verteilung der Gitterporen dafür als maßgebend anzusehen sein. Die verschieden gute Gleitfähigkeit kristallographisch verschiedener Gleitebenen würde dann als Maß für die mittleren Porendimensionen nach den betreffenden Richtungen in Betracht kommen, was mit der früher gefolgerten kristallographischen Orientierung der Porenbegrenzungen wohl verträglich erscheint. In Verbindung damit verdient ferner festgehalten zu werden, daß der kleinste bisher messend beobachtete Gleitweg $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt[1]), also gerade von der Größenordnung ist, welche oben für die Porendimensionen gefolgert wurde. Die beim Gleiten eintretende Verfestigung kann nach der Porenvorstellung, zumindest teilweise, völlig zwanglos auf die Verkleinerung der am meisten festigkeitserniedrigend wirkenden Poren zurückgeführt werden. Das Aufreißen neuer, kleinerer und anders orientierter Poren braucht dadurch nicht ausgeschlossen zu sein; da die Leitfähigkeit bloß von der gesamten Porenoberfläche, nicht aber vom Porenvolumen abhängt, kann so auch eine (vorübergehende?) Zunahme der Leitfähigkeit mit der Reckung eintreten, wie sie von Joffé beobachtet worden ist[2]). Da die größeren Poren einen stärkeren chemischen Angriff des Kristallmaterials zulassen als die kleineren, wird auch die bisher ungedeutete Beobachtung von Czochralski ohne weiteres verständlich, daß die gesetzmäßige Ätzgrubenbildung auf den Metallkristalliten zuweilen schon nach geringer Kaltreckung verschwindet[3]). Die Theorie der Verfestigung durch Biegegleitung steht dieser für die sogenannte Verlagerungstheorie von Czochralski grundlegenden Erscheinung völlig unverständlich gegenüber; wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, scheint mittels der Gitterporenvorstellung eine Vereinigung dieser beiden bisher einander entgegen-

1) Siehe auch M. Polanyi, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 125, 1925.

2) G. Masing und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 169, 1924, oder M. Polanyi, l. c. Auch Griffith scheint sich dieser Meinung angeschlossen zu haben (G. Masing und M. Polanyi, l. c. S. 175, Anm. 2).

1) C. Handford, Phil. Mag. **47**, 896, 1924.

2) A. Joffé, Int. Kongr. f. angew. Mech. Delft 1924.

3) J. Czochralski, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 931, 1014; 1923, S. 67.

gesetzten Theorien aber auch hinsichtlich aller temperaturabhängigen Verfestigungserscheinungen möglich zu sein.

Zum Schluß noch einige Worte über die Frage nach dem Zustandekommen des Porensystems, welchem im vorangehenden eine so erhebliche Tragweite zugeschrieben worden ist. Da der Leitfähigkeitssprung der Ionenleiter beim Schmelzpunkt fordert, daß die Poren bereits knapp unterhalb der Schmelztemperatur vorhanden sind, kann ihre Entstehung nur zugleich mit jener des kristallisierten Zustandes angenommen werden. Es folgt daraus, daß bloß die prinzipiell nicht zu beseitigenden Energieschwankungen, Oberflächenspannungseffekte, oder aber minimalste Verunreinigungen als Bildungsursache in Betracht kommen können. Für die Verhältnisse beim Kristallisieren aus Lösung oder Schmelze scheinen bestimmte Anhaltspunkte hierfür noch ausständig zu sein. Bei der Kristallbildung aus dem Dampfstrahl hingegen liegen bereits experimentelle Feststellungen vor, welche zumindest teilweise im Sinne des Energieschwankungsgesichtspunktes gedeutet werden könnten. Volmer und Estermann[1]) haben Quecksilber auf eine gekühlte Fläche destilliert und den Widerstand der sich niederschlagenden Schicht gemessen. Der Widerstand war anfangs sehr hoch und ging bei einer gewissen mittleren Schichtdicke plötzlich auf kleine Werte herab; es entstehen also zunächst einzelne Kriställchen ohne oder mit ganz losem Zusammenhang, welche sich zuerst selbständig vergrößern und erst zusammenwachsen, wenn eine gewisse Dicke überschritten ist. Estermann[2]) untersuchte ähnlich erzeugte Silberniederschläge auf ultramikroskopischem Wege und fand, daß diese aus getrennt voneinander liegenden Kriställchen bestehen, deren jedes zumindest 10^3 Atome enthält. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die Poren beim nachträglichen Zusammenwachsen selbständig gebildeter kleinster Kriställchen entstehen und eine „Impfwirkung“ verursachen, welche bei fortgesetzter Kristallisation die Entstehung weiterer Poren begünstigt; die Annahme, daß ähnliches auch beim Kristallisieren aus Lösung oder Schmelze eintritt, dürfte einer experimentellen Bestätigung nicht unzugänglich sein. Endlich möge noch erwähnt werden, daß man versuchen könnte, auch die gewöhnliche Elektronenleitung der Metalle als ein Porenphänomen aufzufassen, doch dürfte hierfür bisher kaum irgendwelche berücksichtigenswerte Veranlassung vorliegen[1]).

1) M. Volmer und J. Estermann, Zeitschr. f. Phys. 7, 1, 1921.

2) J. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. 106, 403, 1923.

Diskussion.

Herr Herzfeld: Ich möchte zwei Punkte erwähnen, die für die Auffassung sprechen, daß tatsächlich solche Unregelmäßigkeiten vorkommen. Erstens treten in der Röntgenspektroskopie Intensitätseffekte auf, die nach Darwin nur dadurch erklärt werden können, daß der Kristall nicht einheitlich ist. Zweitens ist die Existenz von Ätzfiguren nach R. Groß an solche feine Spalten geknüpft.

Herr Smekal: Leider hat es mir an Zeit gemangelt, auf die von Herrn Herzfeld genannten beiden Effekte, wie ursprünglich beabsichtigt, näher einzugehen. Außer dem röntgenoptischen Intensitätseffekt gibt es anscheinend auch einen Richtungseffekt, wie aus einer kürzlichen Notiz über eine gelegentliche Beobachtung von Armstrong, Duane und Havinghurst hervorgeht. Ich habe mir viel Mühe gegeben, die nach neueren Messungen bei tiefen Temperaturen auftretenden Abweichungen der Intensität der Röntgenreflexion von der Debyeschen Theorie durch möglichst weitgehende Anpassung der letzteren an die Beobachtungen zu beseitigen; es hat sich dies jedoch als vergeblich herausgestellt, so daß auch diese Tatsachen wohl nicht ohne Bezugnahme auf Gitterstörungen zu verstehen sein dürften.

Neben der Existenz von Ätzfiguren scheinen mir namentlich deren Veränderungen durch die Kaltreckung bemerkenswert, insbesondere dann, wenn die geätzten Flächen nachweislich von keinerlei Gleitebenen geschnitten worden sind.

1) Offensichtlich würde die Porenvorstellung einen neuen Erklärungsgrund für das Fehlen eines merklichen Beitrages der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme liefern: die geringe Trägeranzahl drückt jenen Beitrag weit unter die Grenze der gegenwärtigen Meßgenauigkeit herab.

W. Molthan (Karlsruhe), Beiträge zur Theorie der Diffusionsluftpumpen.

Bei den mit Quecksilberdampf betriebenen Hochvakuumpumpen wird bekanntlich durch Erhitzen von Quecksilber in einem Siedegefäß ein Quecksilberdampfstrom erzeugt. Das Dampfrohr endet (wie Fig. 1 zeigt) in einem etwas erweiterten, durch Wasser gekühlten Raum, in welchem der Quecksilberdampf kondensiert wird. Die Luft diffundiert durch die ringförmige Öffnung zwischen Dampfrohr D und innerer Kühlerwand E in den Dampfstrom hinein und wird vom Dampf in das Vorvakuum fortgespült. Diese

Diffusion von Luftmolekülen durch die Diffusionsöffnung hindurch ist nach den Berechnungen von Gaede an folgende Bedingung gebunden: Die Weite der Diffusionsöffnuug darf die freie

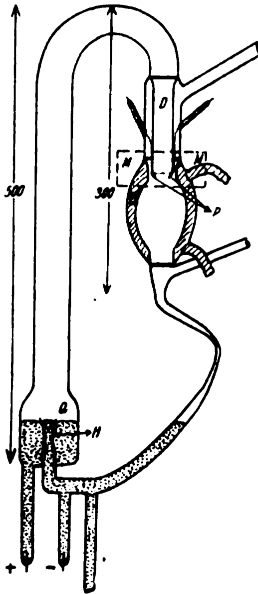


Fig. 1.

Weglänge der Luftmoleküle größenordnungsweise nicht überschreiten. Strömt der Dampf aus dem Dampfrohr mit bedeutender Geschwindigkeit aus, so darf für die Berechnung der wirksamen freien Weglänge in der Diffusionsöffnung

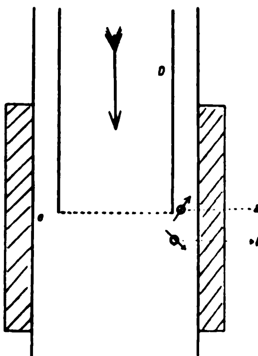


Fig. 2.

nicht mehr die normale Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung angenommen werden[1]). Tritt der Dampf aus dem Rohr D in der Pfeilrichtung aus (siehe Fig. 2), so werden mit der Steigerung der Dampfgeschwindigkeit immer weniger Dampfmoleküle in Richtung nach a in den Absaugespalt zurückfliegen, als in Richtung nach b gelangen. Die Störung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung infolge gesteigerter Dampfgeschwindigkeit hat demnach eine Dichteverminderung und damit eine Vergrößerung der freien Weglänge im Diffusionsspalt zur Folge.

Ausgehend von der vektoriellen Überlagerung der Molekulargeschwindigkeit mit einer allen Molekülen gemeinsamen Strömungsgeschwindigkeit führt der genaue Ansatz zu einem Integral, welches durch Reihenentwicklung gelöst wurde. Das Resultat der Rechnung[1]) wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Die Strömungsgeschwindigkeit ist gleich der mittleren Molekulargeschwindigkeit angenommen. Der Dampf ströme in horizontaler Richtung längs eines Dampfrohres, welches im Punkt o eine kreisförmige Öffnung besitze. Machen wir o zum Ursprung eines Koordinatensystems, so geben

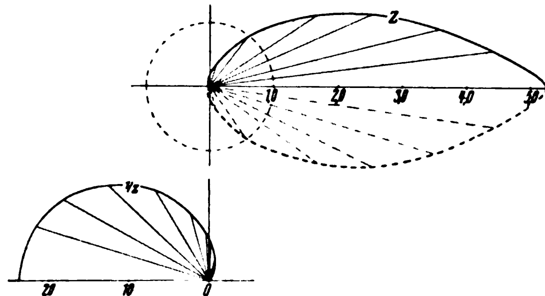


Fig. 3.

die Radienvektoren von o aus bis zur Kurve Z die Dichte an, die unter den einzelnen Winkeln gegenüber der Strömungsrichtung sich errechnet. Zum Vergleich zeigt der punktierte Kreis die nach allen Richtungen gleichmäßige Dichteverteilung bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten. In der Strömungsrichtung ist der Radiusvektor oZ etwa fünfmal größer als der Kreisradius, die Dichte ist verfünffacht. Entgegen der Strömungsrichtung ist der Radiusvektor oZ etwa 20mal kleiner als der Kreisradius, die Dichte ist auf $^1/_{20}$ gesunken. Der Schnittpunkt der Kurve Z mit dem Einheitskreis würde die Stelle angeben, wo auch nach der Superposition der Translationsgeschwindigkeit dieselbe Dichte wie vorher ohne Strömungsbewegung herrscht. Die Kurve $1/Z$ in Fig. 3 stellt die reziproken Dichten dar, d. h. sie gibt die Vergrößerung der freien Weglängen in den einzelnen Winkelbereichen gegenüber der Strömungsrichtung an. Im Winkelbereich bis zu 45° gegenüber der rückwärtigen Strömungsrichtung würde danach

1) Gaede, Zeitschr. f. techn. Physik, 1923, S. 350.

1) Die ausführliche mathematische Rechnung wird demnächst veröffentlicht werden.

mit einer etwa 17,5 fachen Vergrößerung der freien Weglänge seitlich des Dampfrohres zu rechnen sein.

Es wurde versucht, die zur Berechnung der freien Weglänge notwendige Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilberdampfes nach folgender Methode zu messen. Es waren an einer Pumpe mit Lichtbogenheizung (s. Fig. 1 u. 4) zwei

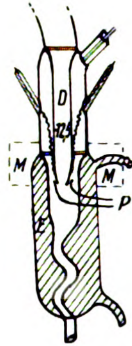


Fig. 4.

Sonden angebracht (P). Fließt aus dem Dampfrohr an P eine elektrisch leitende Flüssigkeit vorbei, so geben die Sonden P die Induktionsspannung des im Magnetfeld bewegten Leiters. Die Bewegungsgeschwindigkeit läßt sich aus der gemessenen Spannung, der magnetischen Feldstärke und dem Abstand der Sonden berechnen. Im vorliegenden Falle ist der fließende Leiter ionisierter Hg-Dampf. Die Messungen ergaben Geschwindigkeitswerte von der 1,6 fachen bis sogar zur 4 fachen Molekulargeschwindigkeit. Nach den Lehren der Hydrodynamik und Thermodynamik ist jedoch bei Expansion ins Vakuum die größtmögliche Ausströmungsgeschwindigkeit von Quecksilberdampf gleich der 1,4 fachen mittleren Molekulargeschwindigkeit.

Die zu groß ermittelten Geschwindigkeitswerte finden ihre Erklärung, wenn man bedenkt, daß in ionisiertem Quecksilberdampf freie Elektronen vorhanden sind und diese infolge ihrer viel kleineren Masse gegenüber den schweren Quecksilberionen im thermischen Gleichgewicht mehr als die 600 fache Geschwindigkeit annehmen. Beim Ausströmen in das Vakuum eilen die Elektronen gegenüber den positiven Quecksilberionen vor. Es entstehen elektrische Doppelschichten, welche die Elektronengeschwindigkeit wieder herabsetzen. Die Methode mißt die resultierende Geschwindigkeit des Elektronenschwarmes.

Für alle folgenden theoretischen Überlegungen wurde die Strömungsgeschwindigkeit von derselben Größe wie die mittlere Molekulargeschwindigkeit angenommen, weil beim freien Austritt des Dampfes in einen hochevakuierten Raum dies die wahrscheinlichste Größenordnung ist.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die gleich der Molekulargeschwindigkeit ist, wird infolge der Eigenbewegung der Moleküle der Quecksilberdampfstrom unmittelbar nach Verlassen des Dampfrohres beim Eintritt in einen hochevakuierten Raum sich seitlich ausbreiten. Legt man die Dichteänderungen zugrunde, die aus den erwähnten Rechnungen sich ergeben, und führt man die Stromlinienzeichnung unter dem Gesichtspunkt durch, daß die Stromlinien um so dichter liegen, je größer die Dampfdichte ist, so entsteht Figur 5. Man erhält als Strömungsbild einen Dampfbüschel, der in der Stromrichtung am dichtesten ist und nach den Seiten ständig abnimmt, um ein Minimum an Dichte in der dem Dampfstrom entgegengesetzten Richtung zu erreichen. Die punktierte Kurve steht senkrecht auf den Stromlinien. Ihre Länge zwischen zwei Strömungslinien ist proportional der molekularen freien Weglänge. Das Kurvenstück *a* ist etwa 100 mal so lang als das Kurvenstück *b*. Die freie molekulare Weglänge ist in dem nach oben gehenden Teil des Dampfbüschels somit etwa 100 mal so groß als in dem nach unten gerichteten Hauptstrom des Dampfbüschels.

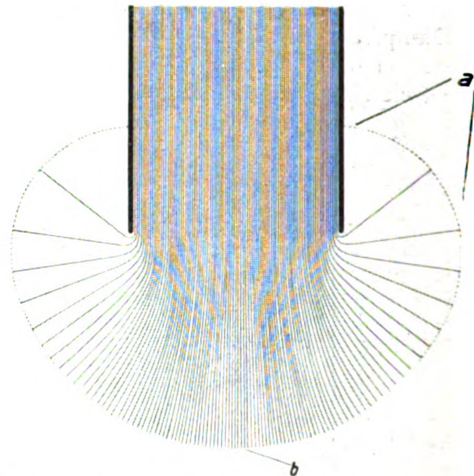


Fig. 5. Dampfbüschel bei großer Austrittsgeschwindigkeit.

Fig. 6 stellt die Ausbildung eines Dampfbüschels dar, wenn der Dampf ins Vakuum ausströmt mit einer Geschwindigkeit, die gegenüber der Molekulargeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Der Dampfbüschel ist nach allen Seiten dann gleich dicht.

Fig. 5 und 6 sind idealisiert. In den praktisch vorkommenden Fällen ist eine Kombination der Dampfbüschel Fig. 5 und 6 zu erwarten aus

folgendem Grunde: Bei dem Dampfbüschel Fig. 5 ist die Geschwindigkeit der an die Rohrwandung grenzenden Dampfschicht durch die Wandreibung langsamer als die maximal mögliche Strömungsgeschwindigkeit. Bei dem Dampfbüschel Fig. 6 tritt infolge des Druckgefälles

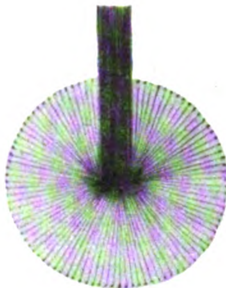


Fig. 6. Dampfbüschel bei kleiner Austrittsgeschwindigkeit.

vom Ende des Dampfrohres ins Vakuum hinein eine Beschleunigung auf, die der Annahme von kleinen Geschwindigkeiten am Dampfrohrende zuwiderläuft.

Tritt der Dampf in einen mit Gas oder Dampf erfüllten Raum, so breitet der Dampf sich nicht büschelförmig aus, sondern die Dampfteilchen behalten im wesentlichen ihre Richtung bei, es bildet sich ein „Dampfstrahl" aus (Fig. 7).



Fig. 7. Dampfstrahl bei großem Druck.



Fig. 8. Dampfstrahl bei sehr kleinem Druck. (Molekularstrahl.)

Ist der Dampf beim Eintritt in einen hochevakuierten Raum so verdünnt und der gegenseitige Abstand der Dampfmoleküle so groß, daß die gegenseitigen Zusammenstöße sehr selten sind, so fliegen die Dampfmoleküle im evakuierten Raum geradlinig weiter. Den Dampfstrahl bezeichnet man in diesem Falle als „Molekularstrahl" (Fig. 8).

Den Übergang vom Strahl zum Büschel veranschaulichen die Fig. 9 und 10. Diese sind einer Arbeit von Stark und Reich aus der Physik. Zeitschrift 4, 324, 1903 entnommen und stellen die an leuchtendem Quecksilberdampf beobachteten Erscheinungen dar. Fig. 9 zeigt den Dampfbüschel, der sich beim Eintritt des Dampfes in einen Raum mit kleinem Dampfdruck bildet, während Fig. 10 die infolge Steigerung des Dampfdruckes auftretende Strahlbildung zeigt. Die Fig. 11 entstammt einer Arbeit von Prandtl und zeigt, daß schon rein hydrodynamische Berechnungen eine büschelförmige Ausbreitung von Dampf im Vakuum ergeben. Der Dampfbüschel biegt bis zu 129° gegen die Strömungsrichtung um, wenn maximal mögliche Geschwindigkeit vorausgesetzt wird. Auf Grund der Kontinuumstheorie können allerdings keine Dampfteilchen unmittelbar nach rückwärts sich aus der Strömung loslösen. Die gesamte Ausbreitung des Büschels, auch entgegen der Stromrichtung, liefert nur die leistungsfähigere Molekulartheorie.

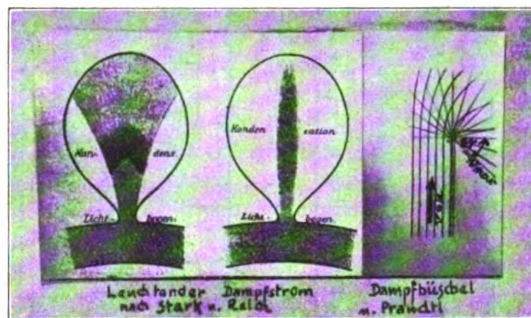


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Tritt der Quecksilberdampf aus dem Dampfrohr aus, so sind an der Übergangsstelle vom Dampfrohr in das zum Vorvakuum führende Rohr, d. h. am Absaugespalt, die vier genannten Strömungsformen des Dampfes möglich. Zur Erzeugung eines Hochvakuums unbrauchbar sind die beiden Strahlformen. Der Dampfstrahl (Fig. 7) kommt nicht in Betracht, weil er im Vakuum nicht existenzfähig ist. Der Molekularstrahl (Fig. 8) ist unbrauchbar, weil er zu dünn ist, um die abzusaugenden Luftmoleküle in das Vorvakuum treiben zu können. Es bleiben nur die beiden Büschelformen übrig. Die kleinen Dampfgeschwindigkeiten entsprechende Büschelform (Fig. 6) wurde bei dem ersten Gaedeschen Modell der Diffusionsluftpumpe verwendet. Die hohen Dampfgeschwindigkeiten entsprechende Büschelform (Fig. 5) findet bei den jetzt gebräuchlichen Modellen von Diffusionsluftpumpen Anwendung.

Begriffsbildungen wie Hochvakuum-Dampfstrahlpumpen entbehren jeden Sinnes, weil Dampfstrahlen im Hochvakuum nicht existenzfähig sind.

Den prinzipiellen Unterschied zwischen den beiden Methoden, die Luft mittels Dampf auszupumpen, d. h. den Gegensatz von einer Dampf-

strahlpumpe und einer Diffusionsluftpumpe, zeigen die Fig. 12 und 13. Fig. 12 ist eine Strahlpumpe. Bei der Strahlpumpe tritt der Dampf in Strahlform in den lufterfüllten Raum ein. An der Begrenzungsschicht von bewegtem Dampf und ruhender Luft bilden sich Wirbel, welche die Luft dem Dampf beimischen. Die spiralförmigen Strömungslinien sollen die Dampf-Luft-Wirbel schematisch andeuten und zeigen, wie die Wirbel nach unten vom Dampfstrahl mitgenommen werden. Die Saugwirkung kommt dadurch zustande, daß in dem unteren Rohr (Staudüse, Diffusor) der Druck auf Kosten der Geschwindigkeit ansteigt. Infolgedessen entsteht bei F (Fig. 12) ein Unterdruck, und die Luft strömt in Richtung des punktierten Pfeiles nach.

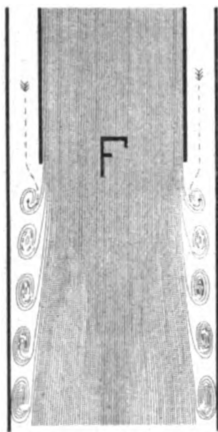


Fig. 12. Dampfstrahlpumpe.

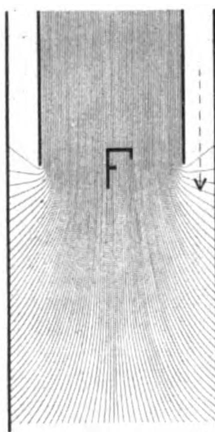


Fig. 13. Diffusionspumpe mit Dampfbüschel.

Fig. 13 ist eine Diffusionsluftpumpe. Der Dampf tritt in das evakuierte, gekühlte Rohr in Büschelform mit großer Geschwindigkeit (-Molekulargeschwindigkeit) ein. Die Hauptmasse des Dampfes strömt nach unten. Nach oben tritt so wenig Dampf zurück, daß die Luft in Richtung des punktierten Pfeiles in den nach unten gerichteten Teil des Dampfstromes diffundieren kann. Von hier aus wird die Luft nach unten zur Vorpumpe gespült. Die Diffusion kommt nur zustande, wenn die Spaltweite die freie molekulare Weglänge größenordnungsweise nicht überschreitet.

Daß diese Bedingung erfüllt ist, zeigt die nebenstehende Tabelle. Die beiden ersten Spalten sind für eine 2 mm weite kreisförmige Diffusionsöffnung theoretisch berechnet. Der Dampfdruck nimmt von den oberen zu den unteren Zahlen von 0,1 mm bis 10 mm zu. Die Dampfgeschwindigkeit ist gleich Molekulargeschwindigkeit. Man sieht, daß die Sauggeschwindigkeit S' gegen 0 konvergiert, wenn die freie Weglänge λ klein wird gegen den Öffnungsdurchmesser 2 mm.

Öffnungsdurchmesser $d = 2$ mm		Modell I.		Modell II.	
λ in mm	S' ber.	λ in mm	S' beob.	λ in mm	S' beob.
16,40	347	27,5	1790	8,4	750
1,84	205	14,3	1600	2,7	400
0,96	126	9,4	1420	1,8	200
0,65	82	7,5	1170	1,5	120
0,51	55	5,6	965	1,4	80
0,40	38	4,1	680		
0,21	7	3,6	590		
		3,0	370		
		2,6	220		

Das gleiche zeigen die am Pumpenmodell I und II beobachteten Sauggeschwindigkeitswerte S' in den Spalten 3 bis 6. Bei Modell I war die Weite des Diffusionsspaltes 2 mm, bei Modell II 4 mm. Der Dampfdruck bei F (Fig. 13) stieg von 0,5 mm bis zu etwa 4 mm. Da die Dampfgeschwindigkeit nicht einwandsfrei gemessen werden konnte, wurde der wahrscheinlichste Wert, Dampfgeschwindigkeit gleich Molekulargeschwindigkeit, der Berechnung zugrunde gelegt. Bei diesen Messungen wurde zur Ermittlung des Dampfdruckes bei F (Fig. 13) die Menge des per sec im Vorvakuum sich kondensierenden Quecksilbers gemessen.

Bei der Dampfstrahlpumpe ist das erreichbare Vakuum vom Dampfdruck bei F (Fig. 12) unmittelbar abhängig. Das Grenzvakuum ist erreicht, wenn der Luftdruck dem entgegenstehenden Druck des Dampfstrahles am Einlaßspalt gleich geworden ist. Bei der Diffusionsluftpumpe ist das Grenzvakuum vom Dampfdruck bei F (Fig. 13) unabhängig, dafür aber vom Luftgehalt des Dampfstromes abhängig. Ist der Dampfstrom luftfrei, so muß man theoretisch eine vollständige Luftleere im Rezipienten erreichen. Als wesentlicher Unterschied zwischen Dampfstrahlpumpe und Diffusionspumpe ergibt sich folgendes: Wird dem Dampf bei der Strahlpumpe Luft beigemengt, so saugt der Dampf-Luftstrahl die Luft ebenso gut ab wie der reine Dampfstrahl. Wird dagegen bei der Diffusionspumpe dem Dampf Luft beigemengt, so versagt die Pumpe, sie gibt kein Hochvakuum mehr. Bei der Dampfstrahlpumpe wird das Vakuum dynamisch durch die Wucht des Dampfes erzeugt. Bei der Diffusionsluftpumpe dagegen spült der Dampfstrom die aus dem Rezipienten herausdiffundierende Luft fort, ähnlich wie das fließende Wasser die aus gegerbtem Leder, gefärbten Stoffen oder einem Dialysator herausdiffundierende Salzlösung fortschwemmt.

Die im Handel befindlichen Diffusionsluftpumpen, die eine Spaltweite von wenigen Milli-

metern haben und bei einem Vorvakuum von 0,01 mm bis zu einigen Millimetern Quecksilbersäule arbeiten, können sowohl als Dampfstrahlpumpen wie als Diffusionspumpen wirken. Solange der Druck größer als 1 mm ist, sind sie Dampfstrahlpumpen. Das Druckintervall 1 mm bis 0,1 mm ist ein Übergangsgebiet. Ist der Luftdruck unter 0,1 mm gesunken, so wirken diese Pumpen bis in das höchste Vakuum als reine Diffusionsluftpumpen, ganz unabhängig davon, wie groß der Druck im Vorvakuum ist.

Als wesentliches Ergebnis der vorgetragenen Arbeit ist zu nennen, daß nunmehr auch bei den jetzt gebräuchlichen Diffusionsluftpumpen mit sehr großen Dampfgeschwindigkeiten die für die Wirkung wichtigen Konstanten: freie molekulare Weglänge und Saugleistung, berechnet werden können.

Ernst Brüche (Danzig), Das Flächenmanometer, ein verbessertes Quarzfadenmanometer[1]**).**

Bei der Messung der Absorption, Reflexion, Diffusion von Elektronen in Gasen ist die Kenntnis des Gasdrucks bis auf einige Prozente genau erforderlich. Gewöhnlich wird zur Druckmessung im Druckgebiet 0,001—0,02 mm Quecksilbersäule das Mc Leod benutzt, das indessen für die Druckmessung von Dämpfen und aggressiven Gasen wie z. B. Chlor nicht benutzbar ist.

Da ich solche Stoffe auf die obengenannten Eigenschaften untersuchen wollte, mußte ich zunächst nach einem geeigneten Druckmeßinstrument Umschau halten. Durchsicht der Literatur ergab, daß das Quarzfadenmanometer der Herren Haber und Kerschbaum für diesen Zweck in Betracht kam. Dieses Instrument hat aber eine Reihe von großen Unbequemlichkeiten für die Benutzung, die seine Verwendung stark erschweren, wenn nicht unmöglich machen.

Ich habe nun versucht unter Beibehaltung des Prinzips das Manometer so umzuändern, daß diese Unannehmlichkeiten möglichst verschwinden.

Das Fadenmanometer, das den Ausgangspunkt der Konstruktion bildet, besteht aus einem Quarzfaden, dessen eines Ende in der Kuppe eines Glasrohres angebracht ist, während das andere Ende frei beweglich ist. Beim Anstoß des Rohres von außen gerät der Faden in Schwingungen, deren Dämpfung von der Größe des Gasdrucks abhängig ist. Als Maß der Dämpfung kann die Halbwertszeit benutzt werden. Darunter soll die Zeit verstanden werden, in der die Schwingungsamplitude auf den halben Wert zurückgeht. Für den Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit und dem Druck leiteten die Herren Haber und Kerschbaum eine zweikonstantige Formel ab, die sie auch experimentell bestätigen konnten. In die Formel geht noch das Molekulargewicht ein.

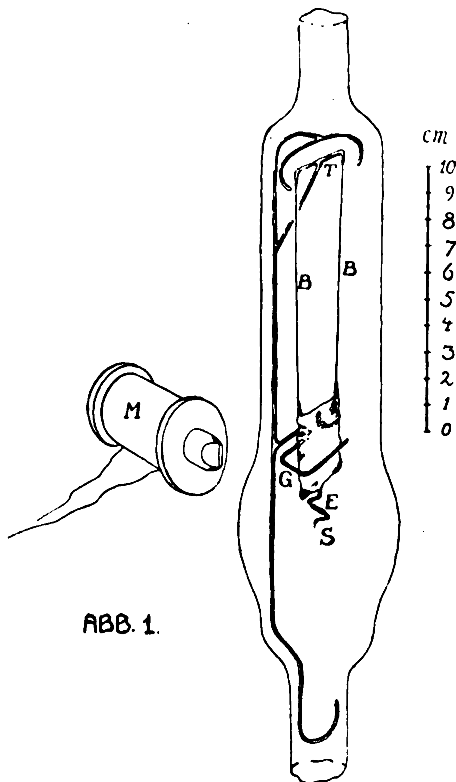
Das Instrument hatte folgende Unbequemlichkeiten für die Benutzung.

1. Abhängigkeit vom Molekulargewicht.
2. Lange Dauer einer Druckbestimmung (3—15 Minuten).
3. Schwierigkeiten beim Erregen der Schwingung durch Klopfen am Außenrohr. Beim ungeschickten Stoß treten Lissajoussche Figuren auf, das bedeutet abermals Zeitverlust für die Messung.
4. Subjektive Ablesung bei Beobachtung der Schwingung in einem Telemikroskop mit Okularskala.
5. Starke Erschütterungsempfindlichkeit, so daß die Fadenschwingung, wenn z. B. eine Diffusionspumpe in der Nähe in Betrieb ist, überhaupt nicht vollständig zur Ruhe kommt.

Der Nachteil 1 ist prinzipieller Natur und läßt sich daher natürlich nicht beseitigen.

Das Resultat der Konstruktionsaufgabe, bei dem die anderen Unannehmlichkeiten für die Benutzung 2 bis 5 wesentlich verringert sind, ist das Flächenmanometer, wie es durch Abb. 1 dargestellt wird. In einem Glasrohr von etwa 4 cm Weite sitzt unter Reibung ein Gestell aus Qnarzstäbchen. An dem horizontal liegenden Trägerstäbchen T dieses Gestells ist das bewegliche System angeschmolzen. Es besteht aus 2 Quarzbändern B (7,5 cm Länge, 0,8 $\times$ 0,1 mm Querschnitt), die oben an das Trägerstäbchen T, unten an ein sehr dünnes Quarzblatt Q (3 $\times$ 3 cm Fläche, 0,05 mm Dicke) angeschmolzen sind, welches seinerseits wieder einen in Quarz eingeschmolzenen kleinen Eisenkern E und eine Spitze S trägt, die ein scharfes Schattenbild bei der Projektion ergibt. Durch die um die Dämpfungsfläche herumgreifende Gabel G wird der zum Schwingen zur Verfügung stehende Raum geeignet eingegrenzt. Bei der Erregung des Elektromagneten M schlägt die Dämpfungsfläche an die eine Gabelzinke, wodurch eine stets gleiche Anfangsamplitude erreicht wird. Das Schattenbild der Zeigerspitze S wird auf einen Schirm, auf dem entsprechende Marken angebracht sind, projiziert.

[1]) Eine ausführliche Darstellung der Arbeit wird den Annalen der Physik zum Druck eingereicht werden.



Durch die Verwendung einer Dämpfungsfläche, die an Einzelfäden aufgehängt ist, wird folgendes gegenüber dem Fadenmanometer gewonnen. Rücktreibende Kraft (Fadenquerschnitt und Länge), träge Masse (im wesentlichen Maße der Dämpfungsfläche) und Größe der Dämpfung (Flächengröße) können unabhängig voneinander beliebig gewählt werden, während beim Fadenmanometer mit einer Vergrößerung der Dämpfungsfläche, d. h. des Radius, zur Erhöhung der Dämpfung zwangsmäßig eine Vergrößerung des Fadenquerschnitts und damit eine Erhöhung der Fadenmasse und rücktreibenden Kraft verbunden ist.

Durch diese beim Flächenmanometer erreichte Unabhängigkeit in der Wahl der drei den Schwingungsvorgang in Geschwindigkeits- und Dämpfungsverhältnissen bestimmten Größen kann folgendes erreicht werden:

Zu 2. Die Ablesedauer (Halbwertszeit) wird gegenüber dem Fadenmanometer bis auf $^1/_5$ herabgedrückt.

Zu 3. Die Schwierigkeiten beim Erregen fallen bei der Benutzung des magnetischen Anstoßes vollständig fort.

Zu 4. Bei einer starken Verlangsamung des Schwingungsvorganges wird eine relativ bequeme Beobachtung am Projektionsschirm möglich.

Zu 5. Ebenso ist bei der Verlangsamung des Schwingungsvorganges eine Resonanz zwischen der langsamen Systemschwingung und den schnell aufeinander folgenden Erschütterungsstößen der Pumpe nicht mehr zu befürchten.

Das ausgeführte Manometer zeigt, daß diese Überlegungen richtig sind.

Es möge nun noch die Formel und Empfindlichkeit des Flächenmanometers mit der des Fadenmanometers qualitativ verglichen werden. Die den Formeln entsprechenden Kurven sind in Abb. 2 graphisch aufgetragen und zwar sind, da es hier auf den Kurvencharakter, nicht auf die absolute Dauer der Halbwertszeiten ankommt, die Proportionalitätskonstanten für Flächen- und Fadenmanometer gleich gesetzt worden.

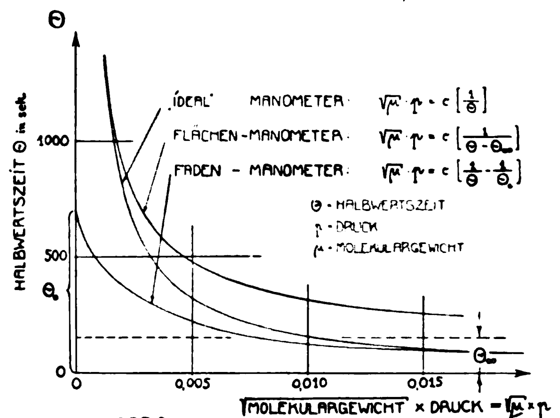


Abb. 2.

Die Herren Haber und Kerschbaum haben gezeigt, daß folgende Formel den Dämpfungsvorgang des Gases wiedergibt.

$$\sqrt{\mu} \cdot p = c \cdot \left[\frac{1}{\Theta}\right]$$

(p = Druck, μ = Molekulargewicht, c = eine Konstante, Θ = Halbwertszeit).

Die dieser Formel entsprechende Kurve — eine Hyperbel —, ist in der graphischen Darstellung, Abb. 2, als die des „Idealmanometers" bezeichnet worden, weil in dieser Gleichung keine weiteren Erscheinungen als nur die der Gasdämpfung berücksichtigt worden sind. Wie sich nachweisen läßt, ist für dies „Idealmanometer" die Empfindlichkeit, d. h. die Änderung der Halbwertszeit bei Änderung des Drucks um 1 Proz. unabhängig vom Druck.

Beim Fadenmanometer der Herren Haber und Kerschbaum zeigt sich der Einfluß der Eigenreibung der Fäden darin, daß die Halbwertszeit für kleine Drucke einen Grenzwert erreicht, weswegen die Empfindlichkeit beim

Übergang zu kleinen Drucken, d. h. an der wichtigen Seite des Meßgebietes, stark sinkt.

$$\sqrt{\mu} \cdot p = c \cdot \left[\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_0}\right].$$

Beim Flächenmanometer ist wegen der großen Dämpfungsfläche die freie Weglänge nicht mehr groß gegenüber den Abmessungen der dämpfenden Fläche, daher macht sich der Einfluß der inneren Reibung des Gases bemerkbar, während wegen der Langsamkeit der Schwingung die Wirkung der Eigenreibung der Fäden zurücktritt. Der Einfluß der inneren Reibung des Gases zeigt sich darin, daß die Halbwertszeichen sich für hohe Drucke nicht dem Werte Null, sondern dem Werte Θ_∞ nähern. Daher sinkt die Empfindlichkeit des Instruments beim Übergang zu großen Drucken.

$$\sqrt{\mu} \cdot p = c \cdot \left[\frac{1}{\Theta - \Theta_\infty}\right].$$

Für die Werte von Θ_∞ gilt eine einfache Beziehung nämlich:

$$\Theta_\infty \cdot \eta = \text{konst.}$$

Bemerkt sei noch, daß sich aus dem Versuchsmaterial nachweisen läßt, daß der mittlere Fehler einer Einzelmessung bei normalen Bedingungen rund 2 Proz. beträgt.

Es ist so gelungen, ein Druckmeßinstrument vom Meßbereiche 0,001—0,02 mm Quecksilbersäule anzugeben, das nach Eichung mit einem Gase für jedes andere Gas benutzbar ist, von dem Molekulargewicht und Koeffizient der inneren Reibung bekannt sind. Das Instrument ist für Dämpfe und aggressive Gase benutzbar. Die Dauer einer Messung beträgt im Durchschnitt eine Minute. Der mittlere Fehler einer Druckbestimmung liegt bei rund 2 Proz.

(Es wird auf die Möglichkeit der Besichtigung des Instruments im Physikalischen Institut hingewiesen).

Reinhold Fürth (Prag), Diffusionsversuche an Lösungen.

Die bisherigen Versuche zur Untersuchung der Ausbreitung gelöster Stoffe durch Diffusion in ihrem Lösungsmittel sind in theoretischer und praktischer Hinsicht mehrfach mangelhaft. Infolge der bekannten Langsamkeit der Diffusion in Flüssigkeiten (bedingt durch die Kleinheit des Diffusionskoeffizienten) ist zunächst die Zeitdauer eines Diffusionsversuches meist außerordentlich groß (in der Größenordnung von einigen Tagen), besonders groß bei kolloiden Lösungen. Während dieser Zeit muß zur Vermeidung von Wärmeströmungen die Temperatur im ganzen Diffusionsgefäß peinlich konstant gehalten werden. Hierdurch wird die Aufgabe, Diffusionskoeffizenten zu bestimmen ungeheuer zeitraubend und mühsam, wenn nicht unmöglich. Ferner kommt hierzu noch, daß die meisten der bisher üblichen Methoden zur Auswertung der Messungen von vornherein ein bestimmtes Diffusionsgesetz zugrunde legen müssen, ohne daß man bisher die genaue Gültigkeit eines solchen Gesetzes experimentell bewiesen hätte. Es ergibt sich daher die Aufgabe, Methoden zu finden, die die obigen Fehler vermeiden und einerseits die genaue Form des Diffusionsgesetzes bestimmen lassen, anderseits die Möglichkeit bieten, die Diffusionskoeffizienten rasch und sicher zu bestimmen. Die Wichtigkeit solcher Messungen liegt auf der Hand, da ja aus den Diffusionskoeffizienten am einfachsten Schlüsse auf die Konstitution der gelösten Teilchen gezogen werden können.

Die beiden im folgenden beschriebenen Methoden lösen die obige Aufgabe einfach durch den Kunstgriff, die Ausbreitung der Diffusion im mikroskopischen Gebiet zu verfolgen. Schon aus Dimensionsgründen folgt nämlich, daß bei Verkleinerung der Abmessungen X der Diffusionsgefäße offenbar die Beobachtungsdauer T sich so verkürzt, daß dabei $\frac{X^2}{T}$ ungefähr konstant bleibt. Macht man also X hundertmal so klein, so wird T auf ein Zehntausendstel abgekürzt, d. h. von einigen Tagen auf einige Minuten. Ein bestimmtes Diffusionsgesetz wird ferner von vornherein nicht zugrunde gelegt. Dadurch fallen die obigen Fehlerquellen offenbar alle weg und die Aufgabe ist gelöst.

Die erste Methode ist auf gefärbte Lösungen anwendbar, besonders gelöste Farbstoffe. Das Diffusionsgefäß hat die Form der Fig. 1 (Originalgröße). Die Tiefe des Gefäßes beträgt ungefähr 1 mm. In der linken Hälfte des Gefäßes wird die Ausgangslösung mit der Konzentration c_0 und das reine Lösungsmittel übereinandergeschichtet, wobei beide voneinander durch einen beweglichen Schieber (aus dünnem Blech) zunächst getrennt sind, so daß sie sich nicht vermischen können und eine vollständig scharfe und definierte Grenzfläche erzielt wird. In die rechte Hälfte wird eine entsprechende Verdünnung v der Ausgangslösung (z. B. $^1/_4$) eingefüllt. Das Ganze wird in vertikaler Stellung auf dem Tisch eines horizontal gestellten Mikroskops mit schwacher Vergrößerung befestigt. Als Okular dient das Zeißsche Okularschraubenmikrometer, dessen Gesichtsfeld durch eine Blende bis auf einen schmalen horizontalen

Streifen ausgeblendet wurde. Durch Drehen an der Schraube des Mikrometers kann dieser Streifen in vertikaler Richtung durch das Gesichtsfeld hindurchbewegt werden. Die Stellung des Streifens wird an einem festbleibenden Okularmikrometer abgelesen. Der Vorgang bei der Messung ist der folgende: Man stellt den Spalt, der durch die Wand b (Fig. 1) in zwei Hälften, eine rechte und eine linke, zerfällt, auf den Schieber g ein, zieht dann den Schieber heraus und verfolgt das Fortschreiten der Diffusion in der Weise, daß man den Spalt so lange verschiebt, bis beide Hälften desselben gleich hell erscheinen. Diese Einstellung x wird öfters wiederholt und dabei jedesmal die Zeit t notiert, gemessen von dem Moment des Ausziehens

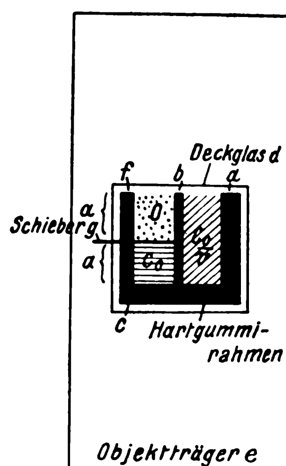


Fig. 1. Diffusionsgefäß. (Originalgröße.)

des Schiebers. Die Methode kommt also auf die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Konzentration heraus: man bestimmt bei konstantem c, x als Funktion von t.

Die zweite Methode ist weniger genau, läßt sich aber auf ungefärbte Lösungen anwenden. Man benutzt hierbei bloß die linke Hälfte des Diffusionsgefäßes (Fig. 1). Das Okularschraubenmikrometer ist dabei entbehrlich. Zur Beobachtung verwendet man ein stark vergrößerndes Objektiv mit möglichst geringer Bildtiefe. An der Hinterwand des Diffusionsgefäßes e bringt man einige gut sichtbare Marken, z. B. mikroskopische Öltröpfchen, an. Man stellt nun bei geschlossenem Schieber das Mikroskop scharf auf eine solche Marke ein, die sich in einer bekannten Entfernung x vom Schieber, nach oben zu gerechnet, befindet, zieht hierauf den Schieber heraus und stellt von Zeit zu Zeit mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops wieder scharf auf die Marke ein. Es ist notwendig, daß hierzu die Feinverstellung des

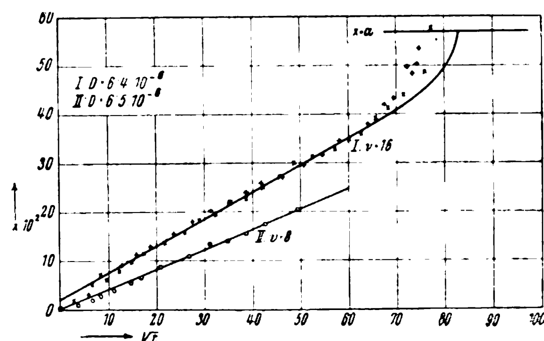


Fig. 2. Pikrinsäure.

Mikroskops sehr präzise funktioniert, wie es z. B. bei den Zeißmikroskopen der Fall ist. Infolge der Diffusion ändert sich nämlich die Konzentration c und infolgedessen der Brechungsquotient der Lösung als Funktion der Zeit in

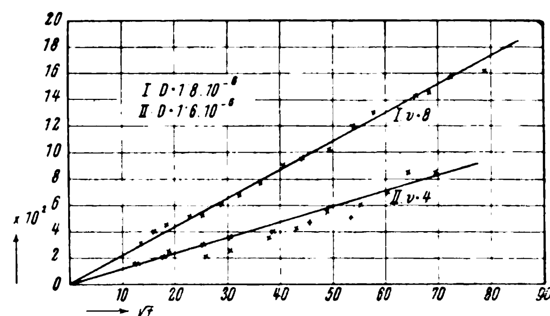


Fig. 3. Kongorot.

jedem Punkte x (vom Schieber aus gerechnet) des Diffusionsgefäßes und dadurch in berechenbarer Weise die Höheneinstellung des Mikroskops. Ist der Brechungsquotient der Lösung als Funktion der Konzentration durch andere

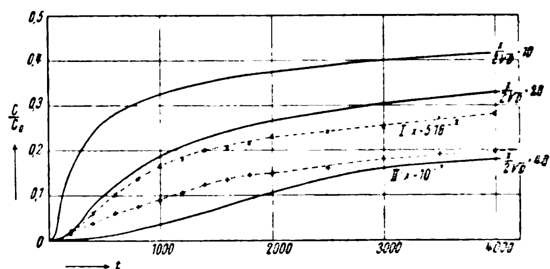


Fig. 4. Rohrzucker.

Messungen bekannt, so erhält man bei konstantem x, c als Funktion von t.

Als vorläufige Messungsergebnisse sollen einige Meßreihen wiedergegeben werden, die die Brauchbarkeit der Methoden dartun: für die erste Methode eine Meßreihe an Pikrinsäure in Wasser als typisch kristalloid und eine an

Kongorot in Wasser als typisch kolloid gelösten Stoff. Die Kurven der Fig. 2 u. 3 geben x als Funktion von $\sqrt{t}$ für verschiedene Verdünnungen v der Ausgangslösung. Als Illustration für die zweite Methode ist eine Meßreihe an Rohrzucker in Wasser ($c_0 = 40$ Proz.) wiedergegeben. Die Kurven der Fig. 4 geben c als Funktion von t für zwei verschiedene x.

Legt man das bekannte Ficksche Gesetz der Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} \qquad (1)$$

zugrunde, wo D den (konstanten) Diffusionskoeffizienten bezeichnet, so lautet die theoretische Lösung für c als Funktion von x und t für den vorliegenden Fall

$$c = \frac{c_0}{2}\left(1 + \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\cdot e^{-D\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 t}\cos\frac{n\pi}{2a}(x+a)\cdot \sin\frac{n\pi}{2}\right), \qquad (2)$$

worin $2a$ die gesamte Einfüllhöhe des Gefäßes bedeutet, die durch den Schieber halbiert wird. Für sehr große a (unendlich lange Gefäße) geht diese Formel in die einfachere

$$c = \frac{c_0}{2}\left(1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \qquad (3)$$

über, worin

$$\psi(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-\xi^2}d\xi \qquad (4)$$

gesetzt ist. Aus (3) folgt für $x \ll a$ für die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Verdünnung v die Formel

$$x^2 = t\cdot D\left[2\psi^*\left(1 - \frac{2}{v}\right)\right]^2, \qquad (5)$$

worin ψ^* die inverse Funktion von ψ ist. Aus (5) folgt, daß für jedes v, x proportional zu $\sqrt{t}$ ist; die theoretischen Kurven sind also Geraden. Wie man sieht, ist diese Folgerung aus der Theorie bei den Kurven der Fig. 2 u. 3 für genügend kleine x vollkommen erfüllt. Aus der Neigung der Geraden läßt sich nach (5) sofort D bestimmen. Man erhält aus Fig. 2 für die Pikrinsäure

$$D = 6{,}4\cdot 10^{-6} \text{ bzw. } D = 6{,}5\cdot 10^{-6}$$

und aus Fig. 3 für Kongorot

$$D = 1{,}8\cdot 10^{-6} \text{ bzw. } D = 1{,}6\cdot 10^{-6}.$$

Mit diesen Werten von D kann man nun nach (2) auch die ganze Kurve für beliebige Werte von a berechnen, was für die Kurve I der Fig. 2 ausgeführt wurde. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut ist, so daß wir also für die beiden untersuchten Farbstofflösungen (die eine sehr kleine Konzentration besaßen), die Gl. (1) mit konstantem D als erwiesen ansehen können. Kommt es nur auf die Bestimmung von D an, so braucht man nur wenige Punkte der Kurve zu bestimmen, so daß die Messung selbst bei kolloiden Lösungen nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Für die Messungen nach der zweiten Methode ist die Bedingung $x \ll a$ stets erfüllt, so daß wir bei Gültigkeit von (1) nach (3) rechnen können. Für einige Werte von $\frac{x}{2\sqrt{D}}$ wurde $\frac{c}{c_0}$ als Funktion von t ausgerechnet und in Fig. 4 eingezeichnet. Man sieht sofort, daß die beobachteten Kurven an Zuckerlösungen in diese Kurvenschar nicht hineinpassen, obzwar sie im allgemeinen den geforderten Charakter haben. Daraus folgt, daß die Gleichung (1) mit konstantem D jedenfalls für diese Substanz nicht erfüllt ist.

Läßt man zu, daß D noch eine Funktion von c ist, so tritt an Stelle von (1) die allgemeine Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad (6)$$

Die Gleichung (6) ist für den vorliegenden Fall von Boltzmann gelöst worden; die Lösung lautet

$$c = c_0\left(1 - \frac{\int_{\frac{x}{\sqrt{t}}}^{\infty}\frac{d\lambda}{D}\cdot e^{-\int_0^{\lambda}\frac{\lambda\, d\lambda}{2D}}}{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\lambda}{D}\cdot e^{-\int_0^{\lambda}\frac{\lambda\, d\lambda}{2D}}}\right), \qquad (7)$$

worin D eine Funktion von $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ ist.

Aus (7) kann man leicht die folgende Beziehung für D ableiten

$$D = \frac{x^2}{4\sqrt{t^3}\cdot\frac{dc}{dt}}\int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}}\frac{dc}{dt}dt, \qquad (8)$$

aus der man durch graphische oder numerische Differentiation bzw. Integration der experimentellen Kurven in Fig. 4 D als Funktion von c bestimmen kann.

Man erhält nach dieser Methode in der Tat Werte von D, die eine starke Abhängigkeit von c aufweisen und zwar so, daß D bei steigendem c zunächst bis zu einem Minimum

abnimmt, um dann wieder zuzunehmen, wie auch schon andere Beobachter nach den Ergebnissen anderer Methoden vermutet hatten. Es zeigt sich aber ferner, daß aus den beiden Kurven I und II der Fig. 4 für gleiche c nicht identische D herauskommen; das läßt darauf schließen, daß auch die Gleichung (6) in diesem Falle nicht richtig ist, d. h. daß in diesem Falle nicht, wie auch in (6) zugrunde gelegt, der Diffusionsstrom dem Konzentrationsgefälle proportional ist, sondern zwischen diesen beiden Größen eine kompliziertere Beziehung statthat. Aus den bisherigen Messungen ist es jedoch noch nicht möglich, die wirkliche Form des Diffusionsgesetzes abzuleiten.

Die Versuche werden mit verbesserten Hilfsmitteln fortgesetzt und die Resultate an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden.

Otto Blüh (Prag), Untersuchung von Kolloidpartikeln im Wechselfeld.

Die Beziehung zwischen der auf ein Kolloidpartikel wirkenden Kraft und der Geschwindigkeit, welche es unter deren Einfluß annimmt, wird durch die Gleichung $v = B \cdot K$ gegeben, deren Gültigkeit für Teilchen in Gasen von Ehrenhaft bei kleinen Geschwindigkeiten bestätigt wurde. Auch für verhältnismäßig große Geschwindigkeiten wurden Untersuchungen angestellt; von den letzten seien die Arbeiten von Fürth und Yü Chen Yang erwähnt. Der zweitgenannte hat erst vor kurzer Zeit in Übereinstimmung mit den meisten früheren Beobachtern die Gültigkeit der Gleichung bis zu Geschwindigkeiten von 25 cm/sec richtig gefunden. Da man ein Partikel unmöglich so lange Wege zurücklegen lassen kann, wurden die Versuche immer so gemacht, daß man das Teilchen in einem Wechselfeld schwingen ließ, es also zwang einen kurzen und gut verfolgbaren Weg in der Zeiteinheit mehrmals zurückzulegen. Man benützte dabei eine Beobachtung, welche Cotton und Mouton an den Teilchen eines Silberhydrosols gemacht hatten. Das Bewegungsscheibchen eines Kolloidpartikels wird in einen Strich mit deutlich sichtbaren Endpunkten auseinandergezogen, sobald das elektrisch geladene Partikel in ein Wechselfeld gerät. Die Länge des Striches läßt sich ziemlich genau messen.

Hat man bisher die Gleichung $v = B \cdot K$ immer nur mit Rücksicht darauf zu prüfen versucht, in welchem Geschwindigkeitsbereich sie gültig ist und ob bei höheren Geschwindigkeiten Abweichungen auftreten, so scheint es auch von Interesse zu sein, einmal zu untersuchen, welchen Einfluß Geschwindigkeits- und Richtungsänderungen, die man einem Teilchen ständig erteilt, auf die Gültigkeit der Gleichung haben. Bei der Brownschen Bewegung, aus welcher man ja vielfach bei Benützung der Einsteinschen Formel die Beweglichkeit bestimmt, erfährt ein Teilchen ständig eine große Zahl Beschleunigungen in verschiedenen Richtungen als deren Gesamteffekt sich die Bewegung des Teilchens darstellt. Von vornherein ist nun aber nicht sicher, ob die auf diese Art bestimmte Beweglichkeit mit einer aus der gleichförmigen Bewegung bestimmten identisch ist.

Es ist also nur notwendig die Partikel in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen zu beobachten. Aus der Bewegungsgleichung des Teilchens läßt sich die Amplitude A der Teilchenschwingung berechnen und aus diesem Ausdruck der Zusammenhang zwischen der meßbar zu verfolgenden Amplitudengröße und der Frequenz ν der angelegten Wechselspannung bestimmen. Man findet, daß das Produkt von A und ν eine Konstante ist, sobald die Beweglichkeit B konstant bleibt.

$$A \cdot \nu = \text{konst.}\, B.$$

Haben wir ein Partikel in Gasen vor uns, so enthält die Konstante die Teilchenladung neben der Spannung V, welcher es unterworfen wurde. Im Falle eines flüssigen Kolloids jedoch tritt bekanntlich an Stelle der Ladung des Teilchens die Potentialdifferenz zwischen demselben und der Flüssigkeit. Gleichgültig jedoch wie dann der konstante Ausdruck lautet, wird die Amplitude der angelegten Spannung V auch dabei proportional sein. Was man zu messen hat, ist die Amplitude der Teilchenschwingung und diese ist gleich der halben Länge des Striches, welcher bei Anlegen der Wechselspannung sichtbar wird. Bei der Untersuchung wurde so vorgegangen, daß ein und dasselbe Partikel erst bei der Periodenzahl fünfzig, dann bei einer höheren untersucht wurde. Es war beabsichtigt, das gleiche Teilchen bei mehr als zwei Frequenzen zu beobachten, aber ein Mangel an technischen Hilfsmitteln machte dies nicht möglich. Die Spannung des fünfzigperiodigen Wechselstroms wurde der Lichtleitung entnommen, höhere Frequenzen wurden mit einer kleinen Wechselstrommaschine erzeugt. Der Betrieb derselben erfolgte mit Drehstrommotoren verschiedener Umlaufsgeschwindigkeit und es konnten die Frequenzen 177 und 308 so erreicht werden. Die Bestimmung der Periodenzahl erfolgte einerseits mit dem Tourenzähler; das Produkt aus Tourenzahl und Polzahl gibt die Frequenz; andererseits durch Vergleich des im Telephon hörbaren Schwingungstones mit einem Monochord, das selbst wieder nach einer Normalstimmgabel

gestimmt war. Bei Vergleich zweier Frequenzen wurde immer die gleiche Spannung an die Elektroden angelegt, um über die Gültigkeit des $v = B \cdot K$ Gesetzes in dieser Hinsicht keine Annahme machen zu müssen.

Es war notwendig das Kolloid, und zwar ein Bredigsches Silberhydrosol, in einer Küvette unterzubringen, welche möglichst frei von Strömungen ist, damit man das Teilchen genügend lange im Gesichtsfeld behalten kann. Die Beobachtung erfolgte mit dem Kardioidultramikroskop von Zeiss und es wurde daher die dazu Verwendung findende Quarzglaskammer gebraucht. In dieser befindet sich das Kolloid in einer sehr dünnen Schicht (2 μ), Strömungen durch ungleichmäßige Erwärmung sind unmöglich, es besteht aber die Schwierigkeit, daß man mit der Spannung nur schwer in sie hineinkommt. Um die Distanz zwischen den beiden Gläschen nicht zu vergrößern, wurde das Deckglas kalt versilbert und dann einige Stellen weggeätzt, so daß zwei Streifen entstanden, welche in geringer Entfernung (ca. 1 mm) einander gegenüberstanden. Die Streifen setzten sich um den Rand gehend ein kleines Stück auf die andere Seite des Deckglases fort. Die Kammer hatte bei Auflegen dieses Deckglases eine etwas größere Dicke (ca. 6 μ). Ein besonderer Halter aus Hartgummi mußte angefertigt werden. Er bestand aus zwei Teilen. Während der eine Teil die Kammer trug, drückte der zweite Teil auf diese und führte auch gleichzeitig die Wechselspannung an den oberen Teil des Deckglases. Man konnte auch Gleichspannung an die Elektroden anlegen, die aber nur verwendet wurde, um neue Partikel ins Gesichtsfeld zu schaffen. Bei der Enge der Kammer war zu berücksichtigen, daß nicht elektroosmotische Strömungen auftreten können. Das ist nun etwas, was bei Gleichspannungen wahrscheinlich auch in der beschriebenen Kammer nicht zu vermeiden gewesen wäre. Bei Wechselspannungen, wie sie angewendet wurden, war aber die Kammer davon frei. Ist eine elektroosmotische Strömung nämlich in einer Kammer vorhanden, so wird die Geschwindigkeit, die man einem Teilchen gibt, sich mit der Geschwindigkeit, in der sich das Teilchen befindet, summieren. Man würde dann eventuell zu falschen Resultaten gelangen. Es fand sich aber ein Kennzeichen dafür, ob elektroosmotische Strömungen in einer Kammer stattfinden. Bei der Beobachtung des Kolloids in einer dickeren Kammer, wo sich die Flüssigkeit in einer Schichtdicke von rund 0,1 mm befindet, tritt nämlich an manchen Stellen und besonders in der Nähe der Elektroden nicht nur die schon erwähnte Strichbildung auf, sondern die Teilchen beschreiben deutliche elliptische und manchmal schleifenförmige Bahnen. Man kann sich hier wohl nichts anderes denken, als daß das Teilchen nicht nur der periodischen Kraft des Wechselfeldes allein unterworfen ist. Das Wasser kommt nämlich durch das Feld gleichfalls in Schwingung, gerade an den Elektroden zum Beispiel wird aber die Schwingungsrichtung senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien stehen, weil die Strömungsrichtung an den Wänden und in der Mitte der Flüssigkeit entgegengesetzt ist. In der von mir bei den Messungen verwendeten Kammer trat auch an den Elektroden keine derartige Erscheinung auf, so daß Fehler, welche in dieser Weise entstehen könnten, sicher vermieden wurden.

Es kamen 85 Teilchen zur Untersuchung, welche bei der Frequenz 177 und die gleiche Zahl, welche bei der Frequenz 308 mit der Periode 50 verglichen wurden. Die Produkte aus Teilchenschwingungsamplitude und Frequenz waren für die höheren Frequenzen größer als für 50. Das Verhältnis $A \cdot 177/A \cdot 50$ war 1,07, für $A \cdot 308/A \cdot 50 = 1{,}15$, wobei die Amplituden Mittel aus den Amplituden von 85 Partikeln sind. Unter der Annahme, daß bei Ablesungen der Strichlänge, welche mit einem Okularraster erfolgte, Fehler von 20 Proz. gemacht wurden, was sicher überschätzt ist, wird der mittlere Fehler 3 Proz., wohingegen die prozentischen Abweichungen im ersten Falle 7 Proz., im zweiten Falle 15 Proz. betragen. Es mag noch erwähnt werden, daß die beobachteten Teilchen nicht alle von gleicher Größe waren; es wurden jedoch nur gelbe und grüne beobachtet, keine blauen.

Wir sehen also, daß nach der anfangs erwähnten Beziehung zu schließen ist, daß die Beweglichkeit eines Teilchens sich mit der Zahl der Beschleunigungen ändert, und zwar daß sich die Beweglichkeit mit zunehmender Frequenz vergrößert. Daß der Effekt reell ist, haben wir gezeigt, daß er von den schon besprochenen „elektroosmotischen Oszillationen" herrühren sollte, ist gleichfalls unmöglich. Es scheint also ein direkter Einfluß vorzuliegen, wie er auch notwendigerweise da sein muß, wenn wir die Überprüfung der Gleichung $v = B \cdot K$ vornehmen wollen.

Mit einigen Worten wollen wir auf das Resultat unserer Messung noch eingehen. Auf den Unterschied, welcher zwischen einem Teilchen, welches sich in dem nichtleitenden Medium eines Gases befindet und einem solchen, welches von der verhältnismäßig gut leitenden Flüssigkeit umgeben ist, habe ich anfangs hingewiesen. Die Wanderung von Teilchen in Flüssigkeiten, die Kataphorese, hat ihre besonderen Gesetze, die von Smoluchowski in Anlehnung an die Helm-

holtzsche Doppelschichttheorie aufgestellt wurden. Man muß sich die Vorstellung machen, daß die Teilchen gegen die Flüssigkeit eine Potentialdifferenz haben und daß sich in der Nähe der Oberfläche eine Ionenatmosphäre bilden wird. Die sich hier ansammelnden Ionen werden entgegengesetztes Vorzeichen haben wie das Teilchen. Weiters wird aber eintreten, daß sich die Dipole des Wassers um das Teilchen gruppieren und so seinen Radius, der z. B. im Stokesschen Gesetz eine Rolle spielt, vergrößern. Setzen wir ein solches Partikel einem Wechselfeld aus, so wird möglicherweise diese Wasserhülle nicht mehr in gleicher Weise mitgehen, ja vielleicht unter dem Einflusse der in ihr befindlichen Ionenladung in entgegengesetztem Sinne beschleunigt werden. Je rascher die Wechsel des Feldes, desto weniger ginge die Wasserhülle mit. Das kommt aber einer Verkleinerung des erwähnten „scheinbaren" Radius gleich und macht so die konstatierte Beweglichkeitsvergrößerung unter diesen Umständen begreiflich.

Diskussion.

Herr Fürth: Ich möchte erwähnen, daß analoge Versuche an Partikeln in Gasen u. a. von mir vor längerer Zeit angestellt worden sind, wobei sich herausgestellt hat, daß die Beweglichkeit gegenüber einer oszillierenden Bewegung von ca. 50 Per. pro Sek. stets größer war, als die gegenüber einer gleichförmigen geradlinigen Bewegung. Es scheint also, daß die Beweglichkeit eines Partikels gegenüber stark beschleunigten Bewegungen größer ist als gegenüber beschleunigungsfreien Bewegungen. Dies hat eine gewisse Bedeutung in bezug auf die Theorie der Brownschen Bewegung, welche ja ebenfalls infolge der häufigen Molekülstöße gegen das Teilchen den Charakter einer stark beschleunigten Bewegung hat. Bisher hat man bei den Ableitungen der Formeln für die Brownsche Bewegung stets angenommen, daß die Beweglichkeit, die in diese Formeln eingeht, gleich der gewöhnlichen Beweglichkeit für gleichförmige Translationsbewegung sei. Nach dem Gesagten scheint es zweifelhaft, ob diese Annahme berechtigt ist. Dies muß berücksichtigt werden, wenn man aus der Brownschen Bewegung, besonders an sehr kleinen Teilchen (wo die Beschleunigungen besonders groß sind) die Loschmidtsche Zahl oder das elektrische Elementarquantum bestimmen will. Gewisse beobachtete Anomalien dürften sich auf diese Weise erklären lassen.

BESPRECHUNGEN.

F. M. Exner, Dynamische Meteorologie. gr. 8°. VIII u. 421 S. mit 104 Figuren im Text. Zweite, stark erweiterte Aufl. Wien, Julius Springer. 1925. Geb. Sch. 40.80, RM. 24.—.

Seit der ersten Auflage, die 1917 bei B. G. Teubner, Leipzig erschienen war (besprochen in dieser Zeitschr. **19**, 272, 1918), hat sich Exners dynamische Meteorologie als wichtiges Hilfsmittel der Forschung und allgemeinverbreitetes Nachschlagewerk bewährt, das in vielen seitdem veröffentlichten Arbeiten zitiert wird und das für eine große Zahl derselben die Grundlagen geliefert hat.

Ein Vergleich der jetzt vorliegenden zweiten Auflage mit der vom Jahre 1917 zeigt nicht nur einen bedeutenden Fortschritt des Werkes insofern, als manche Abschnitte (besonders im 6. Kap.: Allgemeine Dynamik der Luftströmungen) eine schärfere Fassung (z. B. Der Helmholtzsche Ähnlichkeitssatz) erfahren haben und auch Rechenfehler berichtigt sind, sondern vor allem den Fortschritt in der Theorie der Luftströmungen überhaupt. Eine große Anzahl wichtiger Untersuchungen der letzten zehn Jahre (von Defant, v. Ficker, Schmidt, Sandström, Hesselberg, Sverdrup, Dines, Fushivara, Stüwe u a.) ist in der neuen Auflage in ausgezeichneter organischer Weise verarbeitet. Man erkennt die Wandlung, die sich in den Methoden und Problemstellungen vollzogen hat, schon an Kapitelüberschriften wie „Austausch und Turbulenz", „Zirkulation und Wirbelbildung", „Energieverbrauch in der Atmosphäre durch virtuelle innere Reibung", „Bildung und Wachstum einfacher Wirbel in Flüssigkeiten", „Luftkörper und Gleitflächen" usw. Die Anregung zu dieser lebhaften Entwicklung ist, wie Exner im Vorwort hervorhebt, in den letzten Jahren besonders V. und I. Bjerknes zu verdanken, vor allem aber hat der Verfasser selbst einen ruhmvollen Anteil an den neueren Ergebnissen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die zweite Auflage noch mehr als die erste subjektiven Charakter trägt. Mancher würde wohl gegenüber der sehr begrüßenswerten Vollständigkeit in der Aufführung der klassischen Arbeiten v. Fickers u. a. eine umfassendere Berücksichtigung der norwegischen Arbeiten und besonders eine eingehendere Darlegung der Bjerknesschen Theorie der Zyklonenbildung und eine dem gegenwärtigen Stande mehr angepaßte Darstellung der Theorie der Polarfront für wünschenswert gehalten haben. Die Anschauung einer „stabilen Polarfront", die Exner als die Bjerknessche bezeichnet, ist meines Wissens von Bjerknes nie ausgesprochen worden und ist z. B. nicht in Übereinstimmung mit der I. Bjerknesschen Definition aus dem Jahre 1922 „The temporary southern limit of the polar air-masses" oder „The polar front is generally a wavy line in continual motion through all latitudes of the temperate zone, bordering large tongues of polar and tropical air". Der vom Verfasser hervorgehobene prinzipielle Gegensatz zwischen der Polarfronttheorie und der Auffassung, daß die Zyklonen und Antizyklonen als Bedingung des Luftaustausches zwischen

den Tropen und polaren Breiten erscheinen, besteht also gar nicht.

Ob es zweckmäßig war, hinsichtlich der energetischen Vorgänge bei der Bildung der Zyklonen den Margulesschen Standpunkt von der Umwandlung der potentiellen Energie der an Diskontinuitätsflächen einander gegenüberliegenden verschieden temperierten Luftmassen in kinetische zu verlassen oder doch zugunsten der Wegenerschen Anschauung einzuschränken, die die Energiequelle in den Bewegungsunterschieden sieht, bleibt abzuwarten. Daß die kinetische Energie der Zyklonen ursprünglich aus der thermischen Energie der meridionalen Zirkulation der Atmosphäre stammt, ist fast trivial. Die Frage ist, ob die Energieumwandlung sich auf die Diskontinuitätsflächen konzentriert.

Sehr wichtig für die Auffassung der allgemeinen Zirkulation der Atmosphäre scheint mir im IX. Kapitel die neue Anschauung Exners zu sein, daß die Zirkulation, die nach den bisherigen Theorien vorwiegend in einem Übereinander der verschiedenen nördlichen und südlichen Bewegungen angeordnet war, in streifenförmige Zirkulationen nebeneinander zerfällt, wobei die Verteilung von Land und Meer die Anordnung bedingt.

Von besonderem Interesse für den Physiker sind die Zirkulationssätze sowie die Abschnitte über die innere Reibung der Luft und über die Zerlegung der Reibungsarbeit in die durch Reibung dissipierte Energie und die durch sie von Schicht zu Schicht übertragene Energie. Es ist überhaupt bemerkenswert, bis zu welchem Grade der Übereinstimmung mit der Wirklichkeit in der Meteorologie die Anwendung der wirbelfreien Bewegungsgleichungen einfach dadurch führt, daß die Einflüsse der Turbulenz in die Reibungskonstante gesteckt werden.

Bedauerlich ist, daß der Verfasser der in der Besprechung der 1. Auflage in dieser Zeitschrift gegebenen Anregung Wengers bez. des „Sitzes" der Luftdruckänderungen in den hohen Schichten nicht entsprochen hat. Es ist irreführend, wenn gesagt wird (S. 44): „Ist in der Höhe h der Druck $p = 100$ mm, so „bewirkt" eine 1 prozentige Änderung dieses Wertes ($dp = 1$ mm) am Boden 7,6 mm Druckänderung". Auf S. 277 wird dieser schiefe Ausdruck wiederholt: „Eine Druckschwankung von 1 mm Hg in 20 km Höhe gibt unten rund 20 mm aus". Erst S. 281 wird diese „Eigentümlichkeit" erklärt.

Natürlich kann diese Kleinigkeit dem hervorragenden Werte des Buches keinen Abbruch tun. Es ist zurzeit das einzige Werk, das eine konzentrierte Darstellung unserer theoretischen Kenntnisse der atmosphärischen Bewegungen bietet, gleich wertvoll für Schüler und Lehrer. Weickmann.

Ariel, Das Relativitätsprinzip der musikalischen Harmonie. Bd. I: Die Gesetze der inneren Tonbewegungen, das evolutionäre Temperierungsverfahren und das 19stufige Tonsystem. 8⁰. 172 S. mit 1 Bd. Tabellen. Leipzig, Neunzehn-Stufen-Verlag. 1925. M. 5.—.

Der Verfasser will mit seinem Werk „den Boden für eine neue Entwicklung der Tonsprache bereiten und eine neue Epoche musikalischer Kultur und harmoniewissenschaftlichen Denkens einleiten". Sein Ziel ist die Einführung des 19stufigen temperierten Tonsystems. Der vorliegende erste Band ist eine Fehdeschrift gegen das 12stufige System und gegen das, was an der Mehrzahl der Musikschulen als „Musiktheorie" gelehrt wird. Der Kampf des Verfassers gegen die zahlreichen unhaltbaren Lehren, die sich seit Jahrzehnten von einer Musikergeneration zur anderen forterben, ist gewiß durchaus berechtigt; wenn er jedoch immer wieder alles, was andere vor ihm gefunden haben, als „grotesken Dogmatismus" und „groteske Sophisterei" verdammt und seine Lehre als die erste ernst zu nehmende Schöpfung auf dem Gebiete der Musiktheorie anpreist, so ist zu befürchten, daß ihm gerade die Sachverständigen unter seinen Lesern die Gefolgschaft verweigern werden. Auch er knüpft zweifellos an heute Geltendes an, wenn er es auch nicht wahrhaben will. Vor allem ist eine Grundvoraussetzung — alle Intervalle sind auf die Intervalle der reinen Oktave, der reinen Quinte und der reinen großen Terz zurückzuführen — die Grundvoraussetzung auch der meisten früheren Musiktheorien. Deshalb bringt die recht umständliche Ableitung der von ihm angenommenen 59 reinen Intervalle dem Eingeweihten nichts Neues. In Gegensatz zu der herrschenden Harmonielehre setzt er sich erst, wenn er es ablehnt, jene Grundvoraussetzung wie üblich mit Hilfe der Obertonreihe verständlich zu machen. Der Schwerpunkt seiner Kritik scheint mir in seiner Verwerfung des „Tonalitätsprinzips" zu liegen. Ich verstehe darunter den Grundsatz, daß man bei aller Musik — mit Ausnahme einiger der allerjüngsten Erzeugnisse — fast in jedem Augenblicke bestimmt angeben kann, in welcher Tonart man sich befindet, und daß demnach, solange die Tonart erhalten bleibt, solange also nicht „moduliert" wird, jedem Ton relativ zum Grundton eine ganz bestimmte Stimmung zukommt. Im Gegensatz dazu will Ariel die einzelnen Intervalle sozusagen von Fall zu Fall festsetzen; so ist ihm z. B. je nach der musikalischen Bedeutung der betreffenden Harmonienfolge in C-Dur das F entweder die Unterquinte oder, wie regelmäßig beim Dominantseptimenakkord, die kleine Terz der zweiten Oberquinte des Grundtones. Ich gebe zu, daß man auf dieser elastischeren Grundlage der atonalen Musik leichter gerecht werden kann. Die Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen kann aber nicht dadurch gefunden werden, daß man die der Gegner, zu denen unter anderen Helmholtz zu rechnen ist, als eine „sinnlose Hypothese" und als eine „höchst plumpe Mystifizierung mit dem gründlich falsch verstandenen Dreiprinzip" bezeichnet, sondern nur dadurch, daß man den Richterspruch der Erfahrung anruft. Es ist zu bedauern, daß der Verfasser dem psychologischen Versuch so wenig Vertrauen entgegenbringt. Er will nur von Erkenntnissen aus „reiner Anschauung", aus „Intuition" etwas wissen. Da kann der Physiker nicht mit; er schüttelt den Kopf über den blinden Glauben Ariels an die „Untrüglichkeit" seines „logisch-mathematischen" Beweises. Was dieser an Früchten beschert: die ganze „Dynamik" und „Kinematik der Intervalle", die „Gesetze der inneren Tonbewegungen", das „Gesetz von den Grenzen des intervallischen Ausdrucks" usw., alles dies halte ich für bloße Zahlenmystik nach dem Herzen Leibnizens: „Musik ist die Lust der Menschenseele, welche zählt, ohne zu wissen, daß sie zählt". Die Phantasien Ariels vollends über die „väterliche" Quinte, die „mütterliche" große Terz und das „Kind", die kleine Terz, sind für den Naturwissenschaftler schlechthin ungenießbar. Wertvoller scheinen mir die Bemühungen des Verfassers um das 19stufige temperierte Tonsystem. Daß dieses dem 12stufigen überlegen sein könnte, ist schon häufig vermutet worden; erst vor 4 Jahren hat z. B. J. Würschmidt in der Neuen Musikzeitung seine Einführung empfohlen. Vielleicht könnte dieses einigermaßen vernünftig begründete System in der Tat den Unsinn der Viertel- und Achteltöne am wirksamsten bekämpfen. Für die Fortsetzung des Werkes, die

diesen mehr praktischen Fragen gewidmet sein soll, wünsche ich dem Verfasser jedoch etwas mehr Geist vom Geiste Einsteins und Minkowskis, deren Namen er in dem vorliegenden Bande wirklich recht eitel im Munde führt. J Wallot.

W. Georgii, Wettervorhersage. Die Fortschritte der synoptischen Meteorologie. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe, Bd. XI. 8⁰. 114 S. Mit 58 Textabb. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff. 1924. M. 4.50.

Die Wettervorhersage auf Grund des in den „Wetterkarten" dargestellten augenblicklichen Witterungszustandes schien vor etwa 10—15 Jahren ziemlich an die Grenze dessen, was sie leisten konnte, gelangt zu sein. Das Schwergewicht lag damals auf der Betrachtung des Druckfeldes, der Isobaren. Die vornehmlich durch die Arbeiten österreichischer Forscher schon lange vorher angebahnte, unabhängig davon von Bjerknes zu einem übersichtlichen System benützte Erkenntnis, daß vielmehr als der Druck die Temperaturverhältnisse für die Bewegungen und Energieumsätze in der Lufthülle ausschlaggebend sind, brachte, durch den Weltkrieg begünstigt, jenen gewaltigen Umschwung der Ansichten und Methoden mit sich, dessen Auswirkung in dem vorliegenden Buch umfassend und übersichtlich dargestellt ist.

So erfordert das genauere Eingehen auf die Hydrodynamik ein Studium der Stromfelder und Stromlinien (erstes Kapitel, Grundlagen der Wettervorhersage, IV., Die kartographische Darstellung der Wetterlage) und besonders ihrer Singularitäten, die für die praktische Vorhersage am wichtigsten sind; knüpfen sich doch an sie die Niederschläge. Auch bei den aus dem Druckfeld hervorgegangenen Tiefdruckgebieten (zweites Kapitel, Abschnitt I) und Hochdruckgebieten (II) sucht man diese Singularitäten in der Grenzlinie (Grenzfläche in drei Dimensionen) zwischen kalter, schwerer („polarer") und warmer, leichter („äquatorialer") Luft auf, die „Polarfront". Daß mit diesen neuen Begriffen und ihrer physikalichen Betrachtung die Erkenntnis wesentlich gefördert wurde, sieht man daraus, daß ein eigener Abschnitt über die Entstehung der Zyklonen und Antizyklonen auftritt (III), mit der Erklärung nach der „Wellentheorie" oder nach der „Tropfentheorie". Besondere Behandlung verlangen die oft wellenförmig aufeinanderfolgenden Teildepressionen (IV) und die Luftdruckformen der Zwischengebiete (V). So gut wie ganz auf den neuen Anschauungen beruht das dritte Kapitel, das „Wandern des Wetters", die Verlagerung der Hoch- und Tiefdruckgebiete (I) mit ihrer durch den Begriff der Zyklonenfamilien verdeutlichten Aufeinanderfolge (III), das Wandern der Konvergenz- und Divergenzlinien des Strömungsfeldes (II), der Fall- und Steiggebiete des Luftdrucks (IV). Hüten muß man sich allerdings vor der Einseitigkeit, alles aus den Temperaturverhältnissen allein erklären zu wollen, denn sie gehen vornehmlich auf die untersten Luftschichten ein, also anwendbar auf die niedrigen Zyklonen und Antizyklonen, während die hohen auf eine zusammengesetzte Auslösung hinweisen, bei der auch die Stratosphäre (bei uns die Schicht über etwa 10 km Höhe) eine Rolle spielt (V). Gerade für einige in der Witterung Europas auftretende Besonderheiten gibt diese Vorstellung den Schlüssel (VI). Ein eigener Abschnitt behandelt, mit Beispielen belegt, große Kälte- und Wärmeeinbrüche. Das vierte Kapitel, die Vorhersage des jahreszeitlichen Wetters, muß heute noch wesentlich statistischen Charakter tragen, wenn es auch an Versuchen nicht fehlt, die Ergebnisse physikalisch zu begründen.

Wer den Weg der synoptischen Meteorologie von empirisch gewonnenen Regeln zur Anwendung physikalischer Vorstellungen und Gesetze verfolgen will, findet in Georgiis Buch den gegenwärtigen Stand erschöpfend dargestellt. Wilhelm Schmidt.

A. Schulze, Die elektrische und Wärme-Leitfähigkeit. 2. Lieferung. (Bd. II, Teil II, Heft 6 der Metallographie von W. Guertler.) gr. 8⁰. S. 187 bis S. 560. Mit 184 Abbildungen. 3. Lieferung. S. 561 bis S. 940. Mit 173 Abbildungen. 1925. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1924. Preis geh. M. 36.—.

Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle und Legierungen von A. Schulze liegt nunmehr als abgeschlossenes Werk von fast 1000 Seiten vor. Während die erste, in der Physik. Zeitschr. **24**, 352 1923 bereits besprochene Lieferung die Leitfähigkeit, der Metalle behandelt, enthalten die beiden letzten Lieferungen die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und Verbindungen.

Der Stoff ist in 19 Kapitel von allerdings sehr verschiedener Länge gegliedert. Lieferung 2 (die ersten 7 Kapitel) umfaßt die festen, Lieferung 3 die flüssigen Legierungen (VIII), ferner Legierungen mit Gasen (IX), ternäre und höhere Legierungen (X), variable Leiter (XI), sowie den Zusammenhang und die Beziehungen der elektrischen Leitfähigkeit zu anderen Agentien: Druck (XII), Magnetfeld (XIII), Licht (XIV), Thermokraft (XV), Leitfähigkeit (XVI), Härte (XVII) und Verformung (XVIII). Daran schließen sich „Folgerungen für die Technik" (XIX).

Das bei der Verarbeitung des Stoffes gewählte Verfahren ist das gleiche wie bei der ersten Lieferung: Es wird vor allem möglichste Vollständigkeit und Erschöpfung des vorhandenen Materials an Meßergebnissen erreicht; theoretische Untergründung wird nicht angestrebt, nur die vollständig festliegenden allgemeinen Prinzipien (Le Chatelier-Guertler, Matthiessen) geleiten und gliedern die Fülle des in Tabellen und Kurventafeln dargestellten experimentellen Materials. Die eigene Kritik des Verfassers ist behutsam, sie wirkt sich meist in der Hervorhebung des sachlich bewährten einer Orginalarbeit bei Unterdrückung des Überholten und Polemischen aus, ein Vorgehen, das Billigung und Nachahmung verdient. In den einzelnen, vom Ref. verfolgten Teilgebieten ist es dem Verfasser gelungen, die Darstellung auf Grund eigener Durchdringung des Stoffes zu gestalten.

Die Daseinsberechtigung für das vorliegende Handbuch folgt schon daraus, daß es sich um einen Stoff handelt, der sich an den Grenzen verschiedener Fachgebiete ausbreitet — Physik, Chemie, prakt. Metallurgie, — und daß demgemäß auch die Literatur auf Fachzeitschriften verschiedener Richtung verstreut ist, die auch in einer großen Institutsbücherei sich im allgemeinen nicht vereinigt finden werden. Deshalb ist m. E. die Aufgabe des Handbuches richtig dahin von dem Verf. aufgefaßt, daß es auf die Orginalarbeiten nicht hinzuweisen, sondern sie zu ersetzen hat. Freilich ist die Durchführung dieser Aufgabe mit einem gewaltigen Anschwellen des Umfanges erkauft.

Nach der theoretischen Seite gibt allerdings das Werk einen ähnlichen Ersatz für die Literatur nicht; so ist, um ein Beispiel herauszugreifen, die Liebenow-

Rayleighsche Theorie, die die Widerstandserhöhung bei Mischkristall-Legierungen auf Thermokräfte an den Grenzflächen zurückführt, zwar im einzelnen ausführlich kritisiert, die Grundlagen und der Gedankengang aber, auf dem die Rayleighsche, bzw. Liebenowsche Formel aufgebaut ist, nicht einmal angedeutet.

Überhaupt wird der Physiker die geringe Ausführlichkeit, mit der gerade für ihn besonders interessante Kapitel behandelt erscheinen, bedauern müssen (Kapitel XV: Leitfähigkeit und Thermokraft 2 Seiten, Kapitel XVI: Elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit 1 Seite, Kapitel XVII: Leitfähigkeit und Härte 2 Seiten). Hier hat wohl außer der Einstellung auf den praktischen Metallurgen die Scheu, den Umfang noch weiter auszudehnen, mitgespielt.

Zu wünschen wäre für eine Neuauflage bei der Überfülle des Zahlenmaterials eine noch straffere und übersichtlichere Zusammenstellung desselben. Erwünscht wären z. B. für den 1. Teil (Metalle) eine große Tafel, die die Metalle des periodischen Systems nach ihrer Ordnungszahl in Vertikalspalten, die Werte der wichtigsten im Werke behandelten Konstanten: Leitfähigkeit, Reciprokum, Temperaturwiderstandskoeffizient $0-100^0$ usf. in Horizontalreihen enthält. Für den zweiten Teil wäre eine ähnliche tabellarische Zusammenstellung aller binärer Legierungen erwünscht, die jede derselben mit einem Schlage auffinden und auch die noch vorhandenen experimentellen Lücken erkennen ließe.

Ein Nachtrag am Schluße der 3. Lieferung ergänzt die verwendete Orginalliteratur bis Anfang April 1925. In derselben sind unter andern bereits die Ergebnisse von Simon über Leitfähigkeit und Atombau im Sinne der Bohrschen Theorie, das logarithmische Mischungsgesetz für heterogene Leiter und die Untersuchungen Sedströms über Legierungen mit Verbindungsbildung im kristallisierten Zustande behandelt.

Der Physiker, der das experimentelle Material über elektrische Leitfähigkeit von Metallen und Legierungen braucht, wird das Buch von Schulze nicht entbehren können. Allerdings erfordert die volle Verwendbarkeit gerade für ihn ein recht baldiges Erscheinen des einen gesonderten Teil des Guertlerschen Handbuches bildenden Literaturverzeichnisses.

Lichtenecker.

C. Heinke, Einführung in die Elektrotechnik. Gr.-8⁰. XVII u. 480 S. mit 560 Abb. Zweite, neubearbeitete Auflage. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1924. M. 18.—.

Die Vorlesungen des Verfassers an der Techn. Hochschule München sind hier zwar, wie aus der Bevorzugung großer Satzgefüge hervorgeht, nicht im Wortlaut, aber inhaltlich genau wiedergegeben. Sie sollen den Elektroingenieur für die der Vorprüfung folgenden eigentlichen Fachvorlesungen vorbereiten und sind auch für den Physiker des Grenzgebiets von Interesse.

Die begrifflichen Schwierigkeiten und die Unmöglichkeit der Sinneswahrnehmung elektrischer Erscheinungen geben dem Verfasser, der die Forderung stellt, „die Wesensseite eines Geschehens muß erlebt sein“, Anlaß, Gedanken über die Probleme des Erkennens, der Lebensanschauung und der Religion einzuflechten. Zur Versinnlichung der Eigenschaften und Wirkungen des elektromagnetischen Feldes werden die von Maxwell-Boltzmann entwickelten hydrodynamischen Bilder ausgiebig benutzt. Die Darstellung zielt überhaupt auf mechanische Versinnlichung und stützt sich auf Grundversuche, aus denen die Grundgesetze abgeleitet werden. Aus den physikalischen Tatsachen und Vorgängen werden gegebenenfalls auch gleich die Folgerungen für die ingenieurmäßige Behandlung und die technische Verwertung gezogen. Die Auswahl des Stoffes ist dabei von den Bedürfnissen der Starkstromtechnik beherrscht und in den die Anwendungen enthaltenden Teilen durchaus der neuesten Entwicklung angepaßt. Aus dem Gebiet der Schwachstromtechnik findet sich im Anschluß an die Resonanzerscheinungen nur ein Abschnitt über die Funkentelegraphie im engeren Sinn.

Bei der Behandlung der elektrischen Maschinen, die größeren Raum einnimmt, läßt der Verfasser die allgemeinen Feldwirkungen hervortreten unter Verzicht auf rechnerische Erfassung der nur für den Berechnungsingenieur wichtigen Nebenerscheinungen und gibt so eine eigenartige systematische Übersicht über die verschiedenen Gattungen von Maschinen, ihre Wirkungsweise und Anwendbarkeit. Hieran schließt sich ein Abschnitt über elektrische Meßinstrumente, über elektrische Anlagen und Lichttechnik. Die wichtigen und interessanten Ausgleichsvorgänge und Wanderwellen, die als Störungsursachen in der heutigen Hochspannungstechnik eine große Rolle spielen, wie auch die besonderen Probleme der Fernsprech- und Telegraphentechnik sind nicht behandelt. H. Hausrath.

Bernhard Bavink, Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft. gr. 8⁰. XV, 470 S. m. 65 Abbildungen. 3., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig, S. Hirzel. 1924. M. 8.—.

Der Verfasser geht aus von den Tatsachen der Naturwissenschaften und entwickelt aus ihnen die allgemeineren Fragestellungen und Probleme der modernen Naturphilosophie. Er wählt dafür nicht die geschlossene Form einer systematischen philosophischen Untersuchung, sondern reiht die Probleme in der Ordnung aneinander, wie die Naturwissenschaften und ihre Systematik sie darbieten. Er gibt eine Synthese des wertvollen der auseinanderstrebenden Einzelwissenschaften zu einem ausgeglichenen Gesamtbilde. Dem Forscher ermöglicht er es, in größerem Zusammenhang einen Überblick zu gewinnen über Fragen, die seinem eigenen Forschungsgebiete ferner liegen.

Nach grundsätzlichen Bemerkungen über die Bedeutung und den Wert physikalischer Hypothesen und die Geltung physikalischer Begriffe und Gesetze behandelt er die neueste Entwicklung von Physik und Chemie in der Art seines „Grundrisses der Atomphysik“. Ein kurzer Abschnitt über kosmologische und kosmogonische Probleme führte zu den Problemen der Lebenserscheinungen und der Lebensentstehung, der Formbestimmung und der Vererbung. Betrachtungen über Kausalität und Zweckmäßigkeit leiten über zu dem psycho-physischen Problem und den metaphysischen Konsequenzen von Vitalismus und Mechanismus. Der letzte Abschnitt behandelt die treibenden Kräfte der Artenbildung, Variabilität und Selektion, Ursprung und Stellung des Menschen und sein Verhältnis zu Natur und Kultur. In dem abschließenden Kapitel über das Problem der Werte bekennt sich der Verfasser zu dem Standpunkt des objektiven Realismus auf idealistischer Grundlage und spricht die Überzeugung aus, daß dieser Standpunkt sich durchsetzen werde nicht auf Grund einer scharfsinnigen Analyse des Erkenntnisvorgangs, sondern als Ergebnis einer großzügigen Synthese des Erkenntnisinhaltes.

Der Verfasser besitzt die Gabe, verwickelte Zusammenhänge kurz und klar dazustellen und anregend

und fesselnd zn schreiben. Das Buch bereichert die naturwissenschaftlich-philosophische Literatur um ein wertvolles Werk. W. Behaghel.

J. Poeschel, Einführung in die Luftfahrt, herausgegeben im Auftrage des Deutschen Luftfahrtverbandes. Mit 31 Abbildungen und 3 Karten. Leipzig, R. Voigtländers Verlag. 1925. Preis geb. M. 2.30.

Wir stehen heute zweifellos an einem Wendepunkt des Verkehrswesens. Im Flugzeug ist ein Beförderungsmittel entstanden, das weite Strecken mit doppelter Schnellzugsgeschwindigkeit überquert. Wenn auch die Kosten der Luftreise relativ hoch sind und das Zutrauen des Publikums noch gering ist, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, daß die neuere Entwicklung des Großflugzeugbaues hierin in Kürze Wandel schaffen wird.

Das vorliegende Büchlein, das im Auftrage des Deutschen Luftfahrtverbandes herausgegeben wurde, stellt sich die Aufgabe, dem Leser eine elementare, Darstellung der Aeronautik zu geben. In mehreren Beiträgen werden Meteorologie, Aerodynamik, Ballonfahrt, Luftschiffahrt, Motorflug usw. behandelt. Im allgemeinen herrscht in dem Büchlein starker Optimismus. Eine Schrift, die sich an die breite Masse wendet und die für die Luftfahrt werben will, sollte nicht unterlassen auf die Gefahren und Schwierigkeiten des Fliegens, die bei dem Laien immer noch eine große Rolle spielen, in möglichst sachlicher Weise einzugehen, und ich kann mir denken, daß der eine oder andere aufmerksameLeser sich bei der Lektüre fragt, wieso es kommt, daß viele Versicherungsgesellschaften die Luftfahrt nach wie vor zu den „außergewöhnlichen Gefahren" zählen und weswegen die Mehrzahl der Luftverkehrsunternehmungen selbst jede Haftpflicht ablehnt.

Dem Physiker bietet das Buch naturgemäß nicht sehr viel Neues, es wird ihm aber beim Durchblättern nicht entgehen, daß es viele Anregungen, besonders auch für den Unterricht enthält und eine gute Übersicht gewährt.

Druck und Ausstattung sind trotz des billigen Preises recht gut. J. Ackeret.

A. Gockel, Das Gewitter. 3. Auflage. 316 S. mit 3 Tafeln u. 36 Abb. F. Dümmler Verlag Berlin. Geh. M. 8.—, geb. M. 11.—.

In leichtverständlicher Form gibt der Verfasser in 21 Kapiteln eine sehr vollständige und eingehende Übersicht über alles, was wir heute vom Gewitter und seinen Begleiterscheinungen wissen. Einzelbeobachtungen, statistisches Material, Theorie und Laboratoriumsversuche, sogar Wetterläuten und Hagelschießen werden hier besprochen, zum Teil in sehr amüsanter und anschaulicher Weise. Gerade in den Schilderungen von Einzelbeobachtungen (z. B. von Kugelblitzen und Elmsfeuern u. dgl.) liegt ein großer Reiz und viel wertvolles Material ist hier gesammelt. Im einzelnen sind gegen die zweite Auflage (1906) wesentlich verändert oder neu hinzugekommen die Abschnitte, welche die mehr theoretisch-luftelektrischen Fragen behandeln (Atmosphärische Elektrizität, Niederschlagselektrizität, Entstehung der Gewitterelektrizität), der Abschnitt über vulkanische Gewitter und vieles über die bei einem Gewitter auftretenden Erscheinungen in beschreibender Form; der Verf. ist von dem ganz richtigen Gesichtspunkt ausgegangen, daß hier „auch Beobachtungen von Laien die Wissenschaft fördern können" und man kann nur wünschen, daß sein Buch weiteste Verbreitung finden und anregend wirken möge. Dem ganzen Charakter des Buches entspricht es, daß Fußnoten mit Literaturhinweisen den Text möglichst wenig beschweren; hier eine Grenze zu ziehen, die alle Leser befriedigt, ist wohl kaum möglich. Es ist aber sehr zu bedauern, daß der Verf. nicht bei dieser Gelegenheit etwa in einem besonderen Anhang ein Verzeichnis der von ihm mit solcher Vollständigkeit verarbeiteten Literaturstellen mitgegeben hat.

R. Seeliger.

E. Mach, Populärwissenschaftliche Vorlesungen. 8^0. XII u. 624 S. m. 77 Abbildungen im Text u. 7 Tafeln. 5., vermehrte u. durchgesehene Auflage. Leipzig, J. A. Barth. 1923. M. 9.50.

Die vorliegende Ausgabe der Populärwissenschaftlichen Vorlesungen ist nach dem Tode E. Machs von seinem Sohne L. Mach herausgegeben worden. Die Zahl der älteren bekannten Vorlesungen ist vermehrt durch sieben Aufsätze aus den letzten Jahren Machs vorwiegend über psychologische Gegenstände.

W. Behaghel.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen Dr. Karl Kommerell zum ord. Professor ebenda, der o. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen Dr. Gerhard Hessenberg zum ord. Professor an der Technischen Hochschule Danzig, der ord. Professor der Chemie an der Universität Göttingen Dr. Walther Borsche in gleicher Eigenschaft an der Universität Frankfurt a. M., Professor für anorganische und physikalische Chemie am Armstrong College New Castle H. V. A. Briscoe zum Direktor der chemischen Abteilung an derselben Hochschule an Stelle von W. H. Haworth, der zum Professor der Chemie an der Universität Birmingham ernannt wurde, Dr. Harold Hibbert von der Yale Universität zum ord. Professor für Cellulosechemie an der Mc Gill Universität Montreal.

Ehrung: Carl Leiss, Inhaber einer Werkstätte für Feinmechanik und Optik in Berlin-Steglitz wurde von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg zum Ehrendoktor ernannt.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für theoretische Physik und Geodäsie an der Universität Gießen Dr. Karl Fromme.

Gestorben: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Marburg Dr. Emil Take, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Danzig Geh. Regierungsrat Dr. Hans v. Mangoldt, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien Dr. Karl Zsigmondy, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Budapest Dr. Moritz Rethy.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 21. 1. November 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 23 am 10. November 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die korrespondenzmäßige Deutung des spontanen Auftretens von Spektrallinien des Typs *ms—nd*.

Von Georg Joos.

Bei Kalium wurde das Auftreten der nach dem Auswahlprinzip verbotenen Linie $1s-3d$ unter solchen Umständen (Absorption bei ganz niedrigem Druck[1])) beobachtet, daß die gewöhnliche Erklärung für das Auftreten verbotener Übergänge, nämlich starke intermolekulare elektrische Felder, schlechterdings nicht stichhaltig ist. Da die azimutale Quantenzahl k einem Perihelumlauf der Bahnellipse, oder, wie wir auch sagen können, einer Drehung des Koordinatensystems der Bahn des Leuchtelektrons zugeordnet ist, müssen wir aus dem Auftreten von Übergängen, bei denen k nicht um ± 1 springt, schließen, daß diese Drehung des Koordinatensystems nicht gleichförmig erfolgt, sondern „Oberschwingungen" hat. Wie können solche nun zustandekommen? Zunächst könnte man an folgendes denken: Bei Tauchbahnen, zu denen die $1s$-Bahn sicher gehört, ist die Drehung des mit der Bahnellipse verbundenen Koordinatensystems durchaus nicht gleichförmig, sondern die Achse bleibt stehen, solange das Elektron außerhalb der auf einer Kugelfläche verteilt gedachten Rumpfladung sich befindet, während die Drehung beim Durchlaufen der inneren Schleife erfolgt. Die Winkelgeschwindigkeit dieser Drehbewegung ist also eine periodische Funktion der Zeit, und zwar ist die Grundperiode dieser Funktion diejenige des Bahnumlaufs. Denn die Winkelgeschwindigkeit hängt nur ab von der Lage des Elektrons in der Bahn. Berücksichtigen wir nur die Grundfrequenz, was bei dieser orientierenden Betrachtung genügt, so können wir für den Winkel ψ, den die große Achse der Ellipse mit einer im Rumpf festen Richtung bildet, schreiben

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\psi}{dt} &= 2\pi\nu_2(1-\varrho\sin 2\pi\nu_1 t) \\ \psi &= 2\pi\nu_2 t + \varrho\cdot\frac{\nu_2}{\nu_1}\cos 2\pi\nu_1 t. \end{aligned}\right| \quad (1)$$

Nennen wir die Koordinaten des Leuchtelektrons im bewegten System ζ und η, so sind diejenigen im festen System

$$\begin{aligned} x &= \xi\cos\psi - \eta\sin\psi \\ y &= \xi\sin\psi + \eta\cos\psi. \end{aligned} \quad (2)$$

ξ und η lassen sich aber in bekannter Weise durch Fourierreihen mit der Grundfrequenz ν_1 darstellen:

$$\begin{aligned} \xi &= \sum_\tau A_\tau \cos 2\pi\tau\nu_1 t \\ \eta &= \sum_\tau B_\tau \sin 2\pi\tau\nu_1 t. \end{aligned} \quad (3)$$

1) S. Datta, Proc. Roy. Soc. **99**, 69, 1921; **101**, 530, 1922.

Wendet man die Transformationsformeln (2) an, so erhält man für x und y Glieder der Form

$$A_\tau \cos 2\pi\tau\nu_1 t \cos\left[2\pi\nu_2 t + \varrho\frac{\nu_2}{\nu_1}\cos 2\pi\nu_1 t\right]$$

und solche, bei denen statt sin cos steht. Jedes Glied läßt sich nach dem Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen zerlegen in zwei Summanden der Form

$$\cos 2\pi\tau\nu_1 t \cos 2\pi\nu_2 t \cdot \cos\left(\varrho\frac{\nu_2}{\nu_1}\cos 2\pi\nu_1 t\right) - \cos 2\pi\tau\nu_1 t \cdot \sin 2\pi\nu_2 t \cdot \sin\left(\varrho\frac{\nu_2}{\nu_1}\cos 2\pi\nu_1 t\right).$$

Der dritte Faktor dieser Produkte läßt sich aber wieder als Fourierreihe mit der Grundfrequenz ν_1 entwickeln, wobei die Koeffizienten Besselsche Funktionen von $\varrho\frac{\nu_2}{\nu_1}$ werden. Jedes Glied der so entstehenden Reihe ist von der Form

$$C_{\tau,\sigma} \cos 2\pi\tau\nu_1 t \cdot \cos 2\pi\nu_2 t \cdot \cos 2\pi\sigma\nu_1 t.$$

Wie man sieht, läßt sich der erste und dritte Faktor wieder umformen zu

$$\tfrac{1}{2}\cos 2\pi(\tau+\sigma)\nu_1 t + \tfrac{1}{2}\cos 2\pi(\tau-\sigma)\nu_1 t.$$

Durch Ordnen und Zusammenfassen aller Glieder mit gleichen vielfachen von $\nu_1 t$ erhält man eine neue mit $\cos 2\pi\nu_2 t$ multiplizierte Fourier-Reihe, deren Koeffizienten gegenüber dem gedrehten System andere Werte erhalten haben. Von der Periode der Koordinatensystemdrehung sind aber keine höheren Harmonischen aufgetreten. Dadurch ist das Verfahren gerechtfertigt, das F. C. Hoyt[1]) kürzlich bei der Fourieranalyse von Tauchbahnen anwandte: Er zerlegte die Bewegung des Elektrons von vornherein in eine gleichförmige Drehung des Koordinatensystems und eine kompliziertere im gedrehten System die er so bestimmte, daß sie im ruhenden eine den größten Teil der Zeit feststehende Ellipse ergibt. Zu einer Erklärung des Sprungs von k um zwei Einheiten kann man also auf diese Weise nicht kommen.

Wir müssen vielmehr, um Harmonische der Drehbewegung zu erhalten, annehmen, daß die Drehgeschwindigkeit eine Funktion des Winkels ψ ist. Da nur periodische Funktionen in Frage kommen, setzen wir

$$\frac{d\psi}{dt} = 2\pi\nu_2(1+\varrho\cos\psi) \qquad (4)$$

für kleine ϱ erhalten wir als Integral

$$\psi - \varrho\sin\psi = 2\pi\nu_2 t. \qquad (5)$$

Jetzt besteht zwischen dem Winkel ψ und der Größe $2\pi\nu_2 t$ derselbe Zusammenhang wie zwischen der exzentrischen Anomalie und der mittleren Anomalie bei der Keplerellipse. Wir können also für die Fourierentwicklung von $\cos\psi$ und $\sin\psi$ die viel gebrauchten Formeln für die x- und y-Koordinaten eines in einer Keplerellipse umlaufenden Punktes anwenden, wobei nur beachtet werden muß, daß der Nullpunkt der X-Achse in unserem Fall nicht der Brennpunkt, sondern der Mittelpunkt der Ellipse ist. Auf diese Weise wird[2]):

$$\left.\begin{aligned}\cos\psi &= -\frac{\varrho}{2} + \sum_{\sigma=1}^{\infty}\left[\frac{1}{\sigma}\left(J_{\sigma-1}(\sigma\varrho) - J_{\sigma+1}(\sigma\varrho)\right)\right]\cos 2\pi\sigma\nu_2 t\\ \sin\psi &= \sum_{\sigma=1}^{\infty}\left[\frac{1}{\sigma}J_{\sigma+1}(\sigma\varrho) + J_{\sigma-1}(\sigma\varrho)\right]\sin 2\pi\sigma\nu_2 t.\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Durch Einsetzen von (6) und (3) in (2) erkennt man, daß nun auch alle Oberschwingungen von ν_2 sowie ein Glied, daß nur ν_1 enthält, auftreten.

Um also die Änderungen von k, die nicht gleich ± 1 sind, korrespondenzmäßig zu erklären, müssen wir annehmen, daß die Winkelgeschwindigkeit der Periheldrehung von dem Winkel abhängt, den die Achse der Bahnellipse mit einer festen Richtung im Rumpf bildet. Die Ursache davon kann zweierlei Art sein: 1. Bei Tauchbahnen ist die Ersatzfläche, auf der die Rumpfladung verteilt gedacht wird, keine Kugel. 2. Bei nicht eindringenden Bahnen ist das Rumpfpotential nicht zylindersymmetrisch. Da es sich um eine vom s-Term ausgehende Absorptionslinie handelt, möchten wir annehmen, daß der erste Fall vorliegt. Mit unseren Modellvorstellungen ist die Annahme eines asphärischen Rumpfs wohl vereinbar. Man braucht der „Ersatzfläche" z. B. nur die Form eines Rotationsellipsoids zu geben und das Leuchtelektron annähernd in der Meridianebene laufend zu denken.

1) F. C. Hoyt, Phys. Rev. 25, 174, 1925.
2) Formeln z. B. bei Born, Atommechanik, S. 166.

Jena, Phys. Inst. d. Univ., September 1925.

(Eingegangen am 3. Oktober 1925.)

Über die Ableitung der Zustandsgleichung aus der spezifischen Wärme.

Von Léon Schames.

§ 1. In den letzten Jahren haben eine Reihe von Forschern versucht, aus der empirisch bestimmten Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p von p und T durch zweimalige Integration der Clausiusschen Gleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -A \cdot T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \tag{1}$$

zu einer Zustandsgleichung zu gelangen. Jedoch ist dieses Problem bisher noch in keinem Fall streng gelöst worden, und zwar liegt die Schwierigkeit darin, die Integrationsgrenzen bzw. die Integrationskonstanten richtig zu bestimmen. In seiner Arbeit über Stickstoff diskutiert Plank[1]) die unteren Integrationsgrenzen überhaupt gar nicht, er vernachlässigt sie vielmehr vollkommen, was bei seiner Funktion gleichbedeutend damit ist, daß er beide $= \infty$ setzt; Jakob[2]) gelangt bei seinem graphischen Verfahren für beide Integrationsgrenzen zum gleichen Wert, und zwar zur Temperatur des Boylepunktes. In einer späteren Arbeit über Wasserdampf nimmt Plank[3]) auch einen gleichen Wert für beide Integrationsgrenzen, und zwar linear von p abhängig, wobei der Ausgangswert (für $p = 0$) wohl auch mit der Temperatur des Boylepunktes identisch sein sollte. Knoblauch, Raisch und Hausen[4]) nehmen als erste Integrationsgrenze $T = \infty$, wobei „wegen des Überganges in den idealen Gaszustand $(\partial v/\partial T)_p = R/p$ werden" sollte; die zweite Integrationsgrenze diskutieren sie nicht, sie führen vielmehr eine empirisch bestimmte Druckfunktion als Integrationskonstante ein.

Wir wollen in folgendem den Zusammenhang dieses Problems mit demjenigen der charakteristischen Kurven[5]) zeigen und es auf diesem Wege theoretisch lösen.

§ 2. Als charakteristische Kurven haben wir (l. c.) solche bezeichnet, auf denen bestimmte Eigenschaften des Idealgasgesetzes erfüllt sind. Wir behandelten bisher

I. die differentiale Boylekurve $(\partial v/\partial p)_T = -v/p$
II. die integrale Boyle-Kurve $pv = RT$
III. die differentiale Gay-Lussac-Kurve $(\partial v/\partial T)_p = v/T$
IV. die integrale Gay-Lussac-Kurve $\Delta J_T = 0$
V. die differentiale Joule-Kurve $(\partial p/\partial T)_v = p/T$
VI. die integrale Joule-Kurve $\Delta U_T = 0$
VII. die Kurve $\int_\infty^T \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] d\left(\frac{1}{T}\right)_p = 0$
VIII. die Kurve $\int_\infty^T \hat{a}\, d\left(\frac{1}{T}\right)_d = 0$
IX. die Regnault-Kurve $(\partial^2 v/\partial T^2)_p = 0$
X. die Young-Kurve $(\partial^2 p/\partial T^2)_v = 0$

Zu diesen nehmen wir jetzt 3 weitere neu hinzu, nämlich

Ia. die Kurve idealer Kompressibilität $(\partial v/\partial p)_T = -RT/p^2$
IIIa. die Kurve idealer Ausdehnung $(\partial v/\partial T)_p = R/p$
Va. die Kurve idealer Spannung $(\partial p/\partial T)_v = R/v.$

Man sieht ohne weiteres, daß Ia mit I, IIIa mit III, Va mit V identisch wird, wenn gleichzeitig die Bedingung der Kurve II erfüllt ist, d. h. mit anderen Worten, es existiert je ein gemeinsamer Schnittpunkt von drei Kurven (I, Ia, II bzw. III, IIIa, II bzw. V, Va, II). Von den neuen Kurven interessiert uns hier speziell diejenige idealer Ausdehnung (IIIa). Um den Anfangspunkt dieser Kurve im Avogadroschen Zustand festzulegen, differenzieren wir die für diesen Zustand geltende Zustandsgleichung

$$v = RT/p + B$$

partiell nach T

$$(\partial v/\partial T)_p = R/p + dB/dT.$$

Bedingung IIIa gibt sodann

$$dB/dT = 0, \tag{2}$$

also hat hier der II. Virialkoeffizient sein Maximum, was aber die Kennzeichnung des Joulepunktes ist. Hiermit ist bewiesen, daß die Kurve der idealen Ausdehnung im Avogadroschen Zustand im Joulepunkt beginnt. Nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung gibt es keinen Joulepunkt, diese Gleichung führt vielmehr für die Kurve IIIa, wie einfache Rechnung ergibt, zu einer Geraden im Druck-Temperatur-Diagramm[1]):

$$\pi = \frac{81}{32}(8\Theta - 1). \tag{3}$$

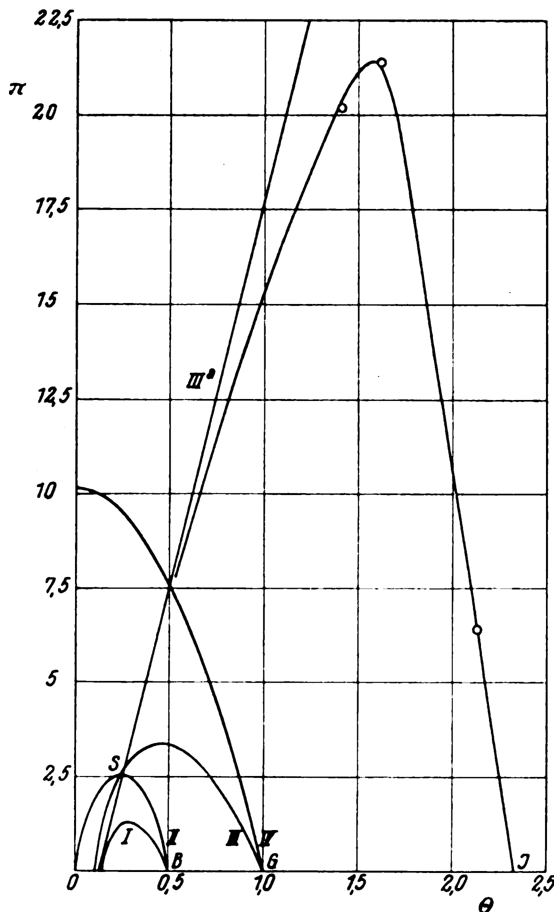
Wir geben diese Gerade[2]) in der Figur zu-

1) R. Plank, Physik. Zeitschr. **11**, 636, 1910.
2) M. Jakob, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1912, S. 1980.
3) R. Plank, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1916, S. 187.
4) O. Knoblauch, E. Raisch und H. Hausen, Tabellen und Diagramme für Wasserdampf, 1923.
5) L. Schames, Ann. d. Phys. **57**, 321, 1918.

1) Vgl. die Figur bei L. Schames, Physik. Zeitschrift **22**, 645, 1921.
2) Diese Gerade ist übrigens identisch mit den van der Waalsschen Isochoren

$$\mathfrak{d} = \tfrac{3}{2} \tag{3a}$$

sammen mit den früher behandelten charakteristischen Kurven nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung. In der Nähe des dreifachen Schnittpunkts S liegen Messungen an Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure von Amagat vor, die mit der van der Waalsschen Geraden (3) genügend übereinstimmen. Über den weiteren Verlauf der effektiven Kurve IIIa erhalten wir durch die Messungen Amagats



an Wasserstoff Aufschluß (in der Figur durch Kreise markiert). Danach hat die Kurve parabolischen Charakter; sie hat ein Maximum bei $\theta \sim 1{,}55$ und führt zum Joulepunkt J bei $\theta_J \sim 2{,}33$. Da bisher der Joulepunkt nur durch das sehr flache Maximum des II. Virialkoeffizienten zu ermitteln war, so ist hierdurch ein anderer Weg zu seiner Ermittlung gegeben, aber er ist nur gangbar, wenn sehr exakte Messungen vorliegen (diejenigen von Amagat für Wasserstoff liegen gerade noch an der erforderlichen Genauigkeitsgrenze).

§ 3. Nunmehr ist die theoretische Lösung unseres Problems einfach. Gleichung (1) ist zuerst von der Kurve IIIa aus zu integrieren, auf welcher ja nach Definition $(\partial v/\partial T)_{\lambda} = R/p$, das gibt also

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} - \frac{1}{A}\int_{\mathrm{IIIa}}^{T} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT; \qquad (4)$$

die zweite Integration ist dann von der II. charakteristischen Kurve aus vorzunehmen, also

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{1}{A}\int_{\mathrm{II}}^{T} dT \int_{\mathrm{IIIa}}^{T} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT. \qquad (5)$$

Die unteren Integrationsgrenzen (-temperaturen) sind Funktionen des Drucks; im Grenzfall $p = 0$, also im Avogadroschen Zustand, sind die unteren Integrationsgrenzen die Temperaturen des Joule- bzw. Boylepunktes.

Mit Gleichung (5) ist unsere Aufgabe theoretisch gelöst; ihre praktische Anwendung kann graphisch erfolgen, oder rechnerisch wenn c_p als Druck- und Temperaturfunktion analytisch ausgedrückt ist. Die bisherigen Versuche dies zu tun, sind noch nicht einwandfrei, weil sie nicht zu richtigen Grenzwerten führen.

Frankfurt a/M., im September 1925.

(Eingegangen 2. Oktober 1925.)

Notiz zum Geigerschen Zähler.

Von Werner Kolhörster.

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift ein Aufsatz von Wulf[1]), in welchem über Erfahrungen und Vereinfachungen bei Zählversuchen mit dem Geigerschen Spitzenzähler[2]) berichtet wird. Eine große Leydener Flasche, die mit einer Influenzmaschine leicht aufzuladen ist, ersetzt die Hochspannungsbatterie und an Stelle des Elektrometers mit Hochspannungswiderstand tritt, wenn man nur akustisch zählen will, ein hochohmiges Telephon. Verwendet man die üblichen Spitzen mit einem wirksamen Bereich von 1000—2000 Volt, so kann man nur kurze Zeit mit einer einzigen Ladung der Leydener Flasche beobachten. Bei gröberen Spitzen — Wulf fand Grammophonnadeln sehr geeignet, weil sie erst zwischen 2000—3000 Volt ansprechen — treten die Elektrizitätsverluste über die Isolation weniger in Erscheinung, so daß z. B. Wulf in der Lage war, mit einer Leydener Flasche von $^1/_2$ qm Oberfläche etwa 15 Minuten lang zählen zu können. Dies Verhalten erklärt sich aus der sogenannten Charak-

1) Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **26**, 382, 1925.
2) H. Geiger, Verh. d. D. Physik. Ges. **15**, 534, 1913; Physik. Zeitschr. **14**, 1129, 1913.

teristik der Zähler[1]). Denn der wirksame Bereich der Zähler, d. h. die Spannung, bei der der Zähler anspricht, bis zu der, bei welcher er Strom gibt, vergrößert sich um so mehr, je höher die Spannung am Zähler sein muß, damit er zu arbeiten beginnt (l. c.). Dementsprechend sind auch die Isolationsverluste bei höherer Spannung von geringerer Bedeutung. Jedoch wird selbst bei dieser Anordnung noch das häufige Aufladen und Einregulieren der Spannung bei längerer Beobachtung lästig fallen. Deshalb ist das Aufladen der Leydener Flasche durch ein kleines Induktorium bequemer, wobei eine gewöhnliche Stahlnadel als Gleichrichter dienen kann. Es gelingt unschwer, durch Nähern oder Entfernen der Spitze die gewünschte Spannung auf der Kapazität zu erzielen. In ähnlicher Weise, jedoch mit niedervoltigen Spitzen im Zähler, wurden schon seit 1914 die Versuche am Physikalischen Institut der Universität Halle bei der Experimentalvorlesung von Dorn gezeigt, von 1920 an mit Verstärkerröhren und Telephon durch Herweg.

Man kann aber die Anordnung noch weiter vereinfachen und sogar das Telephon weglassen. Schiebt man nämlich über einen offenen Zähler einen passenden kurzen Rohrstutzen, der den Zähler um 1—2 cm überragt, so findet man bald durch Verlängern oder Verkürzen den Punkt, bei dem das von dem Rohr begrenzte Luftvolumen in Resonanz mit den Knackgeräuschen des Zählers kommt. Die einzelnen Stöße werden dadurch so laut hörbar, daß man sie im Zimmer, auch ohne Verwendung eines Telephons, gut wahrnehmen kann. Schließlich hört man bei offenem Zähler sogar ohne diese Resonanzvorrichtung noch die einzelnen Knackgeräusche, jedoch natürlich viel leiser, so daß man in diesem Falle wohl meist den summenden Induktor, der die Leydener Flasche auflädt, weglassen wird. Dies dürfte die einfachste, noch verwendbare Anordnung sein.

Ich arbeitete seinerzeit daran, den Zähler für die Beobachtung von Rückstoßatomen verwendbar zu machen, führte zu diesem Zweck erst Vorversuche an α-Teilchen aus und fand, daß offene Zähler zu leicht einstauben und dadurch häufig Störungen ausgesetzt sind. Erst geschlossene Zähler, deren Eintrittsöffnung durch dünne Aluminium- oder Glimmerfolien von einigen Zentimetern Luftäquivalent Dicke verschlossen ist, arbeiteten jederzeit einwandfrei. Übereinstimmend mit Wulfs Angaben war ein Einfluß des Materials der Spitze nicht feststellbar; jedoch zeigte sich, daß Form und Feinheit der Spitze nicht allein für die Höhe der notwendigen Spannung maßgebend sind, daß vielmehr auch noch der Abstand der Spitze vom Deckel mitspricht: bei Änderung zwischen 2 bis 7 mm trat ein Optimum für 3—5 mm Spitzenabstand ein. Ferner arbeiteten die Zähler im allgemeinen bei Unterdruck[1]) besser als bei Atmosphärendruck, allerdings verringerte sich mit Abnahme des Druckes der wirksame Bereich schließlich immer schneller. Im Wasserstoff lag das sogenannte Minimumpotential, d. h. die Spannung, bei welcher der Zähler gerade auf die Strahlenart anzusprechen beginnt, niedriger als in Luft, wie auch Wulf angibt. Im Gegensatz zu seinem Befund war aber der wirksame Bereich sowohl für α- wie β-Teilchen in Wasserstoff etwa doppelt so breit als in Luft. Während nun Wulf die Vereinfachung der Anordnung in Richtung höherer Potentiale durchgeführt hat, habe ich seinerzeit versucht, mit niedrigeren Spannungen zum Ziele zu gelangen. Denn für die allgemeine Verwendbarkeit der Zähler ist vielfach der Umstand von Bedeutung, daß man unbequem hohe Spannungen braucht. Leider ergab die Charakteristik verschiedener Zähler, daß es ausgeschlossen ist, die Spannung so weit herabzusetzen, daß man etwa mit der Lichtleitung (220 Volt) die Zähler betreiben könnte. Denn die Zähler sprechen nur bis zu etwa 5 mm Hg-Druck an, wobei die Spannung erst auf 400—500 Volt herabgesetzt ist. Zum bequemen Arbeiten muß man schon Drucke von mindestens 10—20 mm Hg und Spannungen von 450—700 Volt anwenden. Man hat jedoch den Vorteil, daß nunmehr nur die Hälfte des sonst notwendigen Potentials gebraucht wird. Diese Spannungen sind heute nicht mehr allzu teuer erreichbar und werden am einfachsten durch käufliche Anodenbatterien hergerichtet; man kann auch, wie ich es seinerzeit getan habe, Taschenlampenbatterien zusammenstellen, eventuell auch einige Zambonisäulen benutzen. Die evakuierten Zähler sind verhältnismäßig leicht anzufertigen und können fabrikmäßig geliefert werden. Sie lassen sich selbst aus Glas herstellen, das innen versilbert wird.

Die Anordnung würde also folgendermaßen aussehen: Ein auf etwa 20 mm Hg-Druck evakuierter und abgeschmolzener Zähler, etwa acht Anodenbatterien zu 90 Volt Spannung und, da bei geschlossenem Zähler die Knackgeräusche nicht mehr deutlich hörbar sind, ein hochohmiges Telephon, das sich besonders gut zum Studium dieser Erscheinungen eignet, wie Wulf in seiner oben zitierten ausführlichen Arbeit gezeigt hat. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der Sicherheit,

1) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. 2, 257, 1920.

1) Vgl. die Fig. 2 u. 3 l. c.

mit der der Zähler arbeitet, und in der Möglichkeit, auch ohne irgendein Elektrometer das Potential genügend genau einregulieren zu können.

Betreffs Erklärung der Wirkungsweise der Zähler möchte ich noch eine Beobachtung anführen, die vielleicht hierfür von Bedeutung werden könnte. Ein seinerzeit häufig benutzter Zähler mit parabolischer Platinspitze zeigte auf dem matten Weiß des Platin gut ausgeprägte Interferenzfarben. Die Nadel wurde an verschiedenen Stellen ausgemessen und zeigte Rot bei 0,07, 0,12, 0,25, 0,43 mm Abstand von der Spitze. Die Schicht, die diese Farben bildete, verschwand durch Abätzen, bestand also wohl aus zerstäubtem Messing von den Wandungen des Zählers, obwohl Glimmstrom bei dem Zähler nie beobachtet worden war. Man kann aus den Farben auf die Dicke der Schicht und auf die Menge des dort niedergeschlagenen Messings schließen und hat dadurch vielleicht ein Mittel an der Hand, die Feldverteilung an der Spitze genauer zu studieren, was für die Erklärung der Wirkungsweise des Zählers von Bedeutung sein könnte.

(Eingegangen 29. August 1925.)

Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Kolhörster.

Von Theodor Wulf.

Herr Kolhörster hatte die Freundlichkeit, mir die obenstehende Notiz zur Gegenäußerung vorzulegen. Ich habe nicht viel darauf zu erwidern. Wenn ich (und mehrere andere, die seitdem über die Spitzenkammer gearbeitet haben) die Arbeit von Herrn Kolhörster bedauerlicherweise übersehen habe, so kommt das offenbar von dem Titel der Arbeit her, „Zählung und Reichweite von Rückstoßatomen des Thor C und Thor C'“, der allgemeine Bemerkungen über die Spitzenkammer nicht leicht vermuten läßt.

Über die abweichenden Ergebnisse verschiedener Beobachter ist meine Auffassung (bis zum endgültigen Entscheid durch weitere Versuche) diese: Da die Kammer wegen kleinster Stäubchen ganz oder teilweise versagt, so sind solche Abweichungen sehr leicht möglich. Da aber diese Stäubchen nur immer nach der Seite einfließen, daß sie die Wirkungsweise herabsetzen, so darf man von vornherein die Beobachtungen, die einen größeren Wirkungsbereich einer Einrichtung ergeben, für die wahrscheinlicheren halten und das wären in dem Fall der Wasserstoffatmosphäre die Kolhörsterschen.

Herr Kolhörster verweist erneut auf seine Anwendung von vermindertem Druck in den Kammern, und etwa 700 Volt aus käuflichen Anodenbatterien als Spannungsquelle. Mir scheint nach wie vor eine Anordnung, die keine luftdicht schließenden Zellen benötigt und darum auch leichtes Auswechseln der Spitzen gestattet und die statt jedesmal mehrere Anodenbatterien (die nur sehr beschränkte Zeit halten) kaufen zu müssen, ein Influenzmaschinchen braucht, das sich in der bescheidensten Sammlung findet, für Demonstrationsversuche einfacher, zumal sie die günstigste Spannung immer von selber annimmt.

(Eingegangen 30. September 1925.)

Zur Frage nach der Natur der chemischen Bindung: der Bau von $SiCl_4$.

Von Georg Joos.

Vom Standpunkt der modellmäßigen Deutung chemischer Vorgänge drängt sich, worauf K. Fajans[1]) und der Verf. in einer Untersuchung über die bei der chemischen Bindung eintretenden Veränderungen der optischen Eigenschaften hingewiesen haben, die Frage auf: Findet bei der Vereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen zu einem Komplex (Molekül oder Gitter) lediglich eine der Feldwirkung entsprechende Deformation der Elektronenhüllen (Stark-Effekt im inhomogenen Feld) statt oder stellt die fertige Verbindung ein ganz neues System mit neuen Quantenbahnen dar? Da bei der ersten Art von Bindung (Kosselscher Verbindungstyp) der Zusammenhalt im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte bewirkt ist, lassen sich bei ihr viele Eigenschaften der Verbindung aus denen der Ionen berechnen. Im zweiten Fall dagegen, der sicher bei nichtpolaren Bindungen wie H_2 vorliegt, aber auch bei polaren Verbindungen möglich ist, fehlt zurzeit noch jeder Ansatz zu einer rechnerischen Behandlung. Um die Reichweite der ersten Vorstellung zu ermitteln, bleibt, wie F. Hund in seiner Arbeit über den Bau von H_2O und NH_3 betonte, nichts übrig, als die Rechnung auf Grund der ersten Annahme an einer Anzahl typischer Verbindungen durchzuführen und durch Vergleich mit der Beobachtung sich ein Urteil über die Berechtigung der Annahme zu bilden. Nach den Rechnungen von M. Born, W.

1) K. Fajans u. G. Joos, Zeitschr. f. Phys **23**, 1. 1924.

Heisenberg, H. Kornfeld und F. Hund[1]) gibt die Vorstellung einer im wesentlichen elektrostatischen Bindung fertiger Ionen bei Berücksichtigung ihrer Polarisierbarkeit für HCl, H_2O, NH_3, CO_3 einen guten Anschluß an die Beobachtung. Dabei muß allerdings betont werden, daß die Einführung von Abstoßungskräften zwischen den Elektronenhüllen oder zwischen Elektronenhülle des Halogenions und Wasserstoffkern schon eine Abkehr von der reinen Elektrostatik bedeutet, denn wenn man sich diese Kräfte durch würfelförmige Anordnung der Elektronen in den edelgasähnlichen Schalen veranschaulicht, so könnte rein elektrostatisch sich im stabilen Gleichgewicht nie eine solche Orientierung der Gebilde einstellen, daß Abstoßung eintritt.

Durch die Arbeit von A. Fowler[2]) über die Spektren von Si in verschiedenen Ionisierungsstufen wird ein neuer Verbindungstyp der Rechnung zugänglich: $SiCl_4$. Mit Hilfe der Fowlerschen Ergebnisse können wir die beim Zusammentritt der Ionen Si^{++++} und $4\,Cl^-$ freiwerdende Energie unter Zuhilfenahme thermochemischer Messungen berechnen. Dieselbe Größe können wir aber auch aus Modellvorstellungen über den Bau von $SiCl_4$ elektrostatisch finden, so daß die mehr oder minder gute Übereinstimmung ein Urteil über die Berechtigung der zugrundeliegenden Vorstellung gestattet. Um U thermochemisch zu berechnen, zerlegen wir die Reaktion

$$[Si] + 2\{Cl_2\} = \{SiCl_4\} + 122 \text{ Kal}$$

in Einzelprozesse nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} [Si] \underset{Q}{\rightarrow} \{Si\} \underset{J}{\rightarrow} \{Si\}^{++++} \searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad u \quad \{SiCl_4\}. \\ 2\{Cl_2\} \underset{2D}{\rightarrow} 4\{Cl\} \underset{4E}{\rightarrow} 4\{Cl\}^- \nearrow \end{array}$$

Zu den hier eingehenden Größen ist folgendes zu bemerken: Verdampfungswärme Q des Si: Direkte Messungen fehlen. Ihre Größenordnung beträgt, aus der von Pt geschätzt, 100 Kal. Da diese Zahl gegen die Ionisierungsarbeit J klein ist, hat ein verhältnißmäßig großer Fehler keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis. Ionisierungsarbeit J: Nach Fowler betragen die 4 Ionisierungsspannungen des Si: 1. 7,9 V; 2. 16,27 V; 3. 31,66 V; 4. 44,95 V. 1. und 3. sind etwas unsicher, doch können die angegebenen Zahlen nur zu klein sein, und außerdem läßt der Gang der sukzessiven Ionisierungsarbeiten, wie er von andern Elementen her bekannt ist, bei festgelegter 2. und 4. Ionisierungsspannung nur noch wenig Spielraum in der Nähe der angegebenen Zahlen. Dissoziationsarbeit D: der im Landolt-Börnstein angegebene Wert beträgt 54 Kal/Mol.

Elektronenaffinität E des Cl: Die spektroskopische Methode[1]) gibt in guter Übereinstimmung mit Rechnungen aus Kristallgittern 89 Kal.

Verbindungswärme R: Die in der Reaktionsgleichung angegebene Zahl ist die im Landolt-Börnstein angegebene, für die Bildung von gasförmigem $SiCl_4$ geltende.

Rechnet man die Ionisierungsarbeit in Kal. um, so erhält man für die bei der Vereinigung der Ionen freiwerdende Energie U die Gleichung

$$\begin{array}{cccccc} -Q & -J & -2D & +4E & +U & R \\ -100 & -2333 & -108 & +356 & +U & =122 \end{array}$$

Hieraus $U = 2307$ Kal.

Dabei sind, wie in der Thermodynamik üblich, alle zugeführten Energiebeträge negativ, alle freiwerdenden positiv gerechnet.

U soll nun andererseits aus Modellvorstellungen berechnet werden. Aus Symmetriegründen bleibt für die Anordnung der Ionen nur die Figur eines regulären Tetraeders, in dessen Mittelpunkt das Si^{++++}, in dessen Ecken die Cl-Ionen sitzen. Bezeichnen wir die Kantenlänge des Tetraeders mit r, so wird die Entfernung der Ecken vom Mittelpunkt

$$\varrho = \frac{r}{4}\sqrt{6} = 0{,}6123\, r.$$

Ferner brauchen wir noch den Winkel φ, den die Verbindungslinie Ecke—Mittelpunkt mit den Kanten bildet, dieser beträgt $35^0\,17'$.

Die zu berechnende Größe U erhalten wir als die Summe der Potentiale aller zwischen den Ionen wirkenden Kräfte. Diese sind:

1. Die Anziehung Si^{++++}—Cl^-: Da diese Kraft viermal auftritt, beträgt die von ihr herrührende potentielle Energie mit Rücksicht auf die oben für das Vorzeichen getroffene Festsetzung

$$\frac{4 \cdot 4\, e^2}{\varrho} = 26{,}13 \frac{e^2}{r}.$$

2. Die Abstoßung Cl^-—Cl^-: Wir haben vier einfache Ladungen im gegenseitigen Abstand r, das Potential dieser Kräfte beträgt also $6\, e^2/r$.

3. Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen der Cl^--Ionen und der Ladung des Si^{++++}: Nach den Rechnungen von K. Fajans

1) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388, 1924; **26**, 196, 1924; H. Kornfeld, Zeitschr. f. Phys. **26**, 205, 1924; F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

2) A. Fowler, Phil. Trans. A 225, 1, 1925.

1) E. v. Angerer, Zeitschr. f. Phys. **11**, 167, 1922.

und K. F. Herzfeld[1]) läßt sich in den Gittern der Alkalihalogenide das Kraftfeld der Elektronenhülle des Cl^- darstellen als das Feld von acht in den Ecken eines Würfels sitzenden Elektronen, wobei die dem Würfel umschriebene Kugel einen Radius von $a = 0{,}953$ A. E. besitzt. Die acht Ladungen werden in erster Näherung durch die Kernladung kompensiert[2]), das Potential des Würfels beträgt daher nach Born[3]) in der Entfernung ϱ

$$\varphi = 14/9\, e^2 \frac{a^4}{\varrho^5} f(\alpha, \beta, \gamma).$$

Die von der Orientierung des Würfels in bezug auf die Verbindungslinie Kugelmittelpunkt—Aufpunkt abhängige Funktion $f(\alpha, \beta, \gamma)$ schwankt zwischen $+2$ und -12, derart, daß sie im Mittel über alle Orientierungen verschwindet. Da sich am Aufpunkt vier Elementarladungen befinden und die Kraft viermal auftritt, haben wir als Beitrag zu U die Größe

$$\frac{16 \cdot 14}{9 \cdot 0{,}612^5} \cdot \frac{a^4}{r^5} f(\alpha, \beta, \gamma).$$

4. Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle des Si^{++++} und den Ladungen der Cl^--Ionen: Für diese Kraft gilt dieselbe Formel wie für 3., wenn man unter a jetzt den Radius der dem Si^{++++} umbeschriebenen Kugel versteht. Nun ist diese aber nach unseren Modellvorstellungen klein gegen die um das Cl^- beschriebene, infolgedessen kann die 4. Potenz unbedenklich gegen a^4 vernachlässigt werden; d. h. man darf das Si^{++++}-Ion als Punktladung behandeln. Da damit alle individuellen Eigenschaften des Si^{++++} verschwinden, gilt die Berechnung von U dann auch innerhalb der hier erreichbaren Genauigkeit für CCl_4.

5. Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen der Cl^--Ionen: Diese Kraft kommt wie 2. sechsmal vor, das Gesamtpotential beträgt dann nach Born

$$6 \cdot \frac{14}{9} \frac{a^8}{r^9} \cdot g.$$

Die von der Orientierung der Kuben gegeneinander abhängige Funktion g ist von etwa gleicher Größenordnung wie f in 3. Da $a \leq r/2$ sein muß, sieht man, daß 5. klein gegen 3. wird. Die einzige Kraft, welche der Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen das Gleichgewicht halten kann, ist also 3.

1) K. Fajans u. K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **2**, 309, 1920.

2) Die Überschußladung von einer Einheit ist bereits berücksichtigt.

3) M. Born, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **20**, 230, 1918.

Wir fordern daher, daß die Orientierung der Würfel eine solche ist, daß maximale Abstoßung herauskommt. Dies ist dann der Fall, wenn die Würfelflächen senkrecht auf der Verbindungslinie Ecke—Mittelpunkt des Tetraeders stehen. Dann beträgt das gesamte Potential der Abstoßung

$$477 \cdot 10^{-32} \frac{e^2}{r^5}.$$

Wären die Cl^--Ionen starre Gebilde, so wären die bisher aufgezählten Kräfte für das Gleichgewicht maßgebend. Es ist aber weiter zu berücksichtigen, daß die Cl^--Ionen unter dem Einfluß des auf sie wirkenden Feldes zu Dipolen werden. Die Richtung des resultierenden Feldes muß dabei zum Mittelpunkt gehen, und wegen der überwiegenden Ladung des Si^{++++} muß die negative Ladung des entstehenden Dipols dem Mittelpunkt zugewandt sein. Daraus ergeben sich folgende Zusatzkräfte:

6. Anziehung Si^{++++}-Dipol: Bezeichnet man das Moment des Dipols seinem Betrag nach mit p, so wird der Gesamtbeitrag dieser viermal auftretenden Kraft zum Potential: $+42{,}67\, ep/r^2$.

7. Abstoßung: Dipol—Cl^-: Jeder der vier Dipole steht drei in gleicher Entfernung r befindlichen Elementarladungen gegenüber, insgesamt erhält man für das Potential dieser Kräfte

$$-\frac{12\, ep \cos\varphi}{r^2} = -9{,}798 \frac{ep}{r^2}.$$

8. Abstoßung der Dipole: Da sich die gleichnamigen Ladungen der Dipole näher stehen, bleibt zwischen je zweien derselben eine Abstoßung von der Größe $\frac{p^2}{r^3}(1 + \cos^2\varphi)$. Im ganzen erhält man wegen des sechsmaligen Auftretens und des Wertes von φ $\frac{10\, p^2}{r^3}$.

9. Eigenenergie des Dipols: Bezeichnet man die Deformierbarkeit, d. h. das Verhältnis von Dipolmoment zur erzeugenden Feldstärke mit α, so ist die potentielle Energie eines Dipols $p^2/2\alpha$. α folgt seinerseits aus der Molekularrefraktion für ∞ lange Wellen durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{3}{4\pi L} R_\infty$$

(L Loschmidtsche Zahl).

Die Molekularrefraktion des freien Cl-Ions beträgt nach Fajans und Joos 9, während sie in der Bindung mit Si^{++++} auf 7 gesunken ist. In erster Näherung erhält man dann die zur Erzeugung des Dipols aufzuwendende Arbeit, wenn man mit einer mittleren Deformierbarkeit

rechnet, also R_x gleich 8 setzt. Da 4 Dipole gebildet werden, beträgt das Potential im ganzen

$$-\frac{2p^2}{\alpha} = -6,344 \cdot 10^{23} p^2.$$

Durch Addition der von den einzelnen Kräften herrührenden Arbeitsbeträge erhält man

$$\left. \begin{aligned} U = 20,13 \frac{c^2}{r} + 32,87 \frac{ep}{r^2} - 10 \frac{p^2}{r^3} \\ - 477 \cdot 10^{-32} \frac{c^2}{r^5} - 6,344 \cdot 10^{23} p^2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Im Gleichgewicht muß sein

$$\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{\partial U}{\partial p} = 0. \quad (2)$$

Dies gibt für r und p die beiden Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} 0 = -20,13 \frac{c^2}{r^2} - 65,74 \frac{cp}{r^3} \\ + \frac{30p^2}{r^4} + 2385 \cdot 10^{-32} \frac{c^2}{r^6}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$0 = 32,87 \frac{e}{r^2} - 20 \frac{p}{r^3} - 12,688 \cdot 10^{23} p^2. \quad (4)$$

Die beiden Gleichungen werden befriedigt durch

$$r = 2,588 \text{ A.E.}; \; p = 2,027 \cdot 10^{-8} c.$$

Bei den 8 Ladungen der Cl^--Ionen bedeutet das Dipolmoment eine Verschiebung des Schwerpunktes der negativen Ladung um 0,25 A.E. Setzt man die gefundenen Zahlen in (1) ein, so erhält man

$$U = 8,639 \; 10^8 \cdot c \cdot L \text{ erg oder } 2847 \text{ Kal.}$$

Die Differenz gegenüber dem aus spektroskopischen und thermochemischen Daten gefundenen Wert von 2307 Kal beträgt also 540 Kal oder 23,5 Proz. Wenn auch diese Differenz, die übrigens nicht größer ist, als bei ähnlichen Modellberechnungen, zunächst recht beträchtlich erscheint, so zeigt eine nähere Überlegung, daß bei der immer noch sehr schematischen Rechnung keine bessere Übereinstimmung zu erwarten ist. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß bei der Deformation auch das Abstoßungspotential der Elektronenhülle des Cl^--Ions verändert wird. Gibt man aber dem Cl^--Würfel eine nur wenig vergrößerte Dimension, so wird U sehr stark verändert. Um den richtigen Wert von U zu erhalten, müßte man c von 0,935 auf 1,025 A.E. vergrößern, was zu etwas größeren Dimensionen des Modells, nämlich 2,9 A.E., führt. Durch verbesserte Werte der Ionisierungsspannungen des Si kann ferner, wie schon eingangs erwähnt, der thermochemische Wert von U noch etwas vergrößert werden, so daß die Diskrepanz vermindert wird.

Zusammenfassung.

Stellt man sich die $SiCl_4$-Molekel aus tetraedrisch angeordneten Cl^-- und einem im Mittelpunkt befindlichen Si^{++++}-Ion aufgebaut vor, so ergibt die elektrostatische Rechnung, wenn man für die Eigenschaften der Cl^--Ionen die aus Kristallgittern ermittelten Daten zugrunde legt, eine Entfernung der Mittelpunkte der Cl^--Ionen von 2,59 A.E. Die beim Zusammentritt der Ionen freiwerdende Energie ergibt sich zu 2847 Kal/Mol, während aus spektroskopischen und thermochemischen Daten diese Energie zu 2301 Kal/Mol folgt. Um völlige Übereinstimmung zu erzielen, müßte die dem Cl^--Ion umbeschriebene Kugel gegenüber ihrer aus Kristallgittern ermittelten Größe um 7 Proz. vergrößert werden. In Anbetracht der gegenüber der Wirklichkeit sehr schematischen Rechnung ist diese Übereinstimmung als befriedigend anzusehen, so daß auch für diesen Verbindungstyp das Bild der polaren Bindung den Sachverhalt gut wiedergibt.

Jena, Phys. Inst. d. Univ., Oktober 1925.

(Eingegangen am 10. Oktober 1925.)

Die kinetische Theorie der Kompressibilität der Lösungen und binären Flüssigkeitsgemische. II.

Von K. C. Kar.

In meiner früheren Arbeit[1]) wurden einige Formeln für die Kompressibilität von Lösungen und binären Flüssigkeitsgemischen abgeleitet und bestätigt. Im Abschnitt I der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß die in der zitierten Arbeit abgeleitete Formel für Lösungen in Übereinstimmung ist mit der empirischen Formel von Gilbault[2]) und verifizieren wir meine theoretische Formel durch Betrachtung einer größeren Anzahl von Salzlösungen. Im Abschnitt II soll die Kompressibilität der mischbaren und nichtmischbaren Flüssigkeitsgemische betrachtet werden.

I.

Gilbault machte in seiner bereits genannten Arbeit wahrscheinlich, daß bei gegebener Tem-

1) K. C. Kar, Physik. Zeitschr. **26**, 465, 1925.
2) Gilbault, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 385, 1897.

peratur sich die Kompressibilität darstellen läßt durch:

$$\frac{\log \beta_0 - \log \beta_k}{k} \cdot \frac{\varrho_k}{\varrho_0} = c\,^{1)}. \qquad (1)$$

Hierin ist β_0 bzw. ϱ_0 die kubische Kompressibilität und die Dichte des Lösungsmittels, β_k bzw. ϱ_k sind die entsprechenden Werte für die Lösung, k die Konzentration des gelösten Stoffes, c eine Konstante. Dabei möchten wir bemerken, daß Gilbault für k die Molekularkonzentration des gelösten Stoffes genommen hat. Wir wollen aber in dieser Arbeit k definieren als $\frac{m_2}{m_1}$, wo m_2 und m_1 die Gewichte des Salzes und des Lösungsmittels sind. Definiert man k in dieser Weise, so findet man als Mittelwert der Konstanten $c = 2{,}01$ mit Benutzung der Kompressibilitätswerte nach Gilbault u. a. Nehmen wir daher $c = 2$, so erhalten wir:

$$\log \frac{\beta_0}{\beta_k} = \frac{2 \varrho_0 k}{\varrho_k}. \qquad (2)$$

Vernachlässigt man die Änderung der Volumen der Lösung, so haben wir:

$$\frac{\varrho_0}{\varrho_k} = \frac{1}{1+k}. \qquad (3)$$

Kombiniert man (2) und (3), so erhält man nach Umformung:

$$\frac{\beta_0}{\beta_k} = e^{\frac{2k}{1+k}}. \qquad (4)$$

In dem Falle verdünnter Lösungen haben wir:

$$\frac{\beta_0}{\beta_k} = 1 + \frac{2k}{1+k} \qquad (5)$$

oder

$$\beta_k = \frac{1+k}{1+3k} \cdot \beta_0. \qquad (6)$$

In verdünnten Lösungen ist $k \ll 1$; wir erhalten daher nach algebraischer Umformung:

$$\beta_k = \frac{1}{1+2k} \cdot \beta_0, \qquad (7)$$

auf welche Form Gl. (5) meiner ersten Arbeit[2]) leicht gebracht werden kann.

Geben wir nun tabellarisch die beobachtete und nach meiner Formel berechnete Kompressibilität einiger Salze, die noch nicht betrachtet waren.

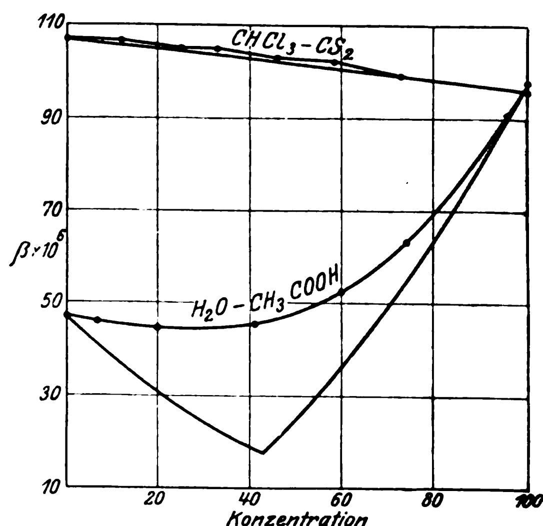
1) Die Bezeichnungen in dieser Formel weichen von den Gibaultschen ab.
2) l. c. S. 465.

Wässerige Lösungen.

Lösungen	Konzentration %	Temp.	Druck (Atm.)	$\beta \times 10^6$ beob.	$\beta \times 10^6$ berechn.
Rohrzucker	5	12,4° C	152,3	44,3	41,5
"	10	12,4	152,3	42,7	37,1
"	15	12,4	152,3	41,1	32,7
$MgSO_4$	6,23	12,0	304	36,5	40,1
"	10,51	12,0	304	33,0	36,6
"	16,06	12,0	304	29,6	31,5
Na_2SO_4	10,22	18,35	8	37,2	36,4
Li_2SO_4	7,14	17,79	1	37,8	39,1
"	14,16	18,16	1	30,7	33,7
NH_4NO_3	5,26	17,75	1	43,9	41,5
"	6,23	17,68	1	43,5	40,5
"	10,87	18,30	1	41,8	36,8
"	12,60	17,94	1	41,2	36,2
NH_4Cl	3,51	18,0	8	43,6	42,8
"	7,23	17,9	8	41,7	39,5
"	11,62	20,85	8	40,8	35,8
$SrCl_2$	1,25	0	1	53,7	50,1
"	6,45	0	1	45,7	44,9
"	17,70	0	1	35,7	34,6
"	27,26	0	1	30,6	27,0
NaJ	9,51	18,0	1	42,7	37,6
"	18,75	17,99	1	39,7	30,4

II.

In der ersten Arbeit wurde die Kompressibilität von Alkohol-Wasser- und Alkohol-Schwefelkohlenstoffgemischen bei verschiedener Konzentration graphisch dargestellt. In diesem Abschnitt nehmen wir die Gelegenheit wahr, die theoretischen und experimentellen Kurven von Chloroform-Schwefelkohlenstoff (nichtmischbar) und Wasser-Essigsäuregemischen (mischbar) zu geben.



Aus der Figur ersieht man, daß in dem Falle der Wasser-Essigsäuregemische zwischen der Konzentration 20 und 60 die theoretischen Werte sich von der beobachteten Kompressi-

bilität unterscheiden. Dieser Unterschied kann leicht erklärt werden, wenn wir uns erinnern, daß die abgeleiteten Formeln nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Schließlich möchte ich noch bemerken, daß ich hoffe, die Kompressibilitätstheorie der konzentrierten Lösungen baldigst entwickeln zu können.

Kalkutta, Juli 1925.

(Eingegangen 11. August 1925.)

Färbung rotierender Scheiben bei doppelter Beleuchtung.

(Ein Nachtrag.)

Von A. Steichen.

Im 24. Jahrgang dieser Zeitschrift, S. 112ff., teilte ich Beobachtungen über komplementäre Farben auf rotierenden Scheiben mit. Das wesentliche Ergebnis dieser Mitteilung war wie folgt:

Man läßt Scheiben, auf denen schwarze und weiße Felder aufeinander folgen, rasch umlaufen und beleuchtet sie gleichzeitig mit zwei Lichtquellen, einer stetigen und einer intermittierenden. Bringt man dann ein farbiges Glas in den Strahlengang des intermittierenden Lichtes, so färben sich die weißen Felder mit der Farbe des intermittierenden Lichtes, die schwarzen Felder nehmen die dazu komplementäre Färbung an.

Diese Mitteilung möchte ich in zwei Punkten erweitern.

1. Farbige Gläser im stetigen Licht.

In der ursprünglichen Anordnung ist das stetige Licht sehr schwach. Farbige Gläser absorbieren nahezu alles stetige Licht. Benutzt man jedoch als stetige Lichtquelle eine Bogenlampe und schwächt, wenn nötig, gleichzeitig das intermittierende Licht etwas ab, so erscheint komplementäre Färbung auf der Scheibe bei Einschaltung farbiger Gläser in den Strahlengang des stetigen Lichtes. Nur ist jetzt alles gegen früher vertauscht. Die schwarzen Felder nehmen die Farbe des Lichtes, die weißen Felder die dazu komplementäre Färbung an. Natürlich handelt es sich auch hier um Ringe auf der Scheibe, in denen schwarze und weiße Flächen auf einander folgen. Ununterbrochene schwarze Ringe bleiben schwarz.

Der Farbenkontrast im ursprünglichen Versuche wird sehr verstärkt, wenn man gleichzeitig komplementär gefärbte Gläser in den Strahlengang beider Lampen bringt, etwa ein rotes Glas in das intermittierende und ein grünes Glas in das stetige Licht oder umgekehrt.

2. Durchlochte oder ausgeschnittene Scheiben.

Anstatt Scheiben mit schwarzen und weißen Feldern kann man auch durchlochte oder ausgeschnittene Scheiben benutzen. Die Löcher oder Ausschnitte verhalten sich dann ebenso wie die schwarzen Felder in der ersten Anordnung. Das ist auch zu erwarten. Für das Auge ist es gleichgültig, ob die Reflexion des Lichtes an der Scheibe verhindert wird durch Absorption an einer schwarzen Fläche, oder durch Passieren einer Öffnung in der Scheibe. Das Farbenspiel auf stark ausgeschnittenen Scheiben ist fein und zart; die Scheibe erscheint durchsichtig.

Bombay (Indien), St. Xaviers College, 12. September 1925.

(Eingegangen 28. September 1925.)

Verwendung des Reißeffektes bei der Messung von Kapazitäten.

Von Karl Kohl.

Kürzlich ist in dieser Zeitschrift eine Arbeit von H. Löwy[1]): „Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern" erschienen, in der die Beobachtung des Abreißens der durch Elektronenröhren erregten Schwingungen Verwendung findet. Bereits vor etwa $1^1/_2$ Jahren habe ich ebenfalls solche Versuche bei Kapazitätsmessungen angestellt und möchte im folgenden hier noch über diese Versuche berichten; insbesondere deshalb, da merkwürdigerweise dieser Effekt für Zwecke der Meßtechnik, soweit mir bekannt, bis jetzt wenig Beachtung gefunden hat. Von besonderem Wert ist die Methode sodann deshalb, weil sie sich mit einfachen Mitteln und zugleich als objektive Methode leicht durchführen läßt. So läßt sich z. B. der häufig vorkommende Fall: Durcheichen eines Drehkondensators außerordentlich rasch und einfach erledigen.

Das Prinzip der Messung ist das folgende: Erregt man in einem Schwingungskreis durch Rückkopplung vermittels einer Elektronenröhre ungedämpfte Schwingungen, so reißen die Schwingungen bei Vergrößerung der Kapazität des Schwingungskreises, wenn das schwingende System im übrigen ungeändert bleibt, stets bei dem gleichen Kapazitätswerte ab. Die Kapazi-

1) Physik. Zeitschr. **26**, 648, 1925.

tätsmessung durch Substitution erfolgt sodann so, daß die zu messende Kapazität parallel zu dem geeichten Drehkondensator gelegt wird. Die Differenz der Kapazitätswerte ohne und mit parallel geschalteter Kapazität ergibt den gesuchten Kapazitätswert.

Im einzelnen sei folgendes mitgeteilt: In den Anodenkreis einer Elektronenröhre (z. B. Empfängerröhre) legt man den Schwingungskreis, bestehend aus Kapazität (z. B. Drehkondensator max. etwa 2500 cm) und Selbstinduktion (z. B. Honigwabenspulen 50—1500 Windungen) und koppelt letztere mit der im Gitterkreis liegenden Selbstinduktion. Bei entsprechend starker Rückkopplung treten bekanntlich in einem derartigen System ungedämpfte Schwingungen auf. Als Indikator für die Schwingungen kann man ein Telephon in den Anodenkreis legen für den Fall, daß die Schwingungen noch im Hörbereich liegen. Man beobachtet dann bei allmählicher Vergrößerung der Kapazität zunächst eine Vertiefung des Tones, schließlich bei einem bestimmten Kapazitätswerte ein plötzliches Aufhören des Tones und damit ein Abreißen der Schwingungen. Als Indikator für höherfrequente Schwingungen erweist sich ein Gleichstrommilliamperemeter im Anodenkreis als geeignet. Da die entstehenden Schwingungen im allgemeinen nicht sinusförmig sind, so tritt ein Gleichrichtungseffekt auf, der sich im Milliamperemeter im allgemeinen durch ein Springen des Anodenstromes auf einen höheren Wert gegenüber dem Ruhestrom beim Einsetzen der Schwingungen anzeigt. Beim Aussetzen der Schwingungen tritt umgekehrt ein rasches Abfallen des Anodenstromes auf den Ruhestrom ein[1]). Diese letztere Anodenstromänderung wird in unserem Falle beobachtet. Noch günstiger ist es, als Indikator für die Schwingungen den Audiongleichrichtungseffekt zu benützen und vor das Gitter eine durch einen großen Widerstand überbrückte Kapazität zu legen. Es tritt dann ein Fallen des Anodenstromes beim Einsetzen und ein Steigen beim Aussetzen der Schwingungen ein. Die Lage des Abreißpunktes der Schwingungen bei einem bestimmten Kapazitätswerte hängt von der Stärke der Rückkopplung ab. Mit zunehmender Rückkopplung wandert der Abreißpunkt nach größeren Kapazitätswerten. Wird nur die Kapazität stetig vergrößert und die übrigen Elemente des schwingenden Systems ungeändert gelassen, so liegt der Abreißpunkt äußerst scharf und unveränderlich. Ferner läßt sich das Springen des Anodenstroms außerordentlich gut beobachten. Die Untersuchung mit den mir zur Verfügung stehenden Drehkondensatoren mit Feineinstellung ergab, daß der Abreißbereich noch unterhalb der Einstell- und Ablesegenauigkeit lag, also noch unterhalb von 1 cm. Mit einem Drehkondensator mit Mikrometereinstellung und Noniusablesung würde noch eine wesentlich größere Genauigkeit erreicht werden. Bei genaueren Messungen erweist sich Ferneinstellung des Kondensators und Abschirmung gegen die Umgebung als notwendig.

Erwähnt möge noch werden, daß Vorversuche angestellt wurden diese Methode auch zur Messung der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten mit Leitfähigkeit zu verwenden. Unter Messung der Leitfähigkeit und Verwendung von Eichkurven für den Abreißpunkt ergab sich das Verfahren als weitgehend geeignet. Weitere Mitteilungen hierüber werden in einer späteren Arbeit noch erfolgen.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, den 27. Oktober 1925.

(Eingegangen 29. Oktober 1925.)

1) Durch entsprechend hohe Gittervorspannung läßt sich übrigens die ganze Erscheinung umkehren, d. h. Absinken des Anodenstromes beim Einsetzen, Hinaufspringen des Anodenstromes beim Aussetzen der Schwingungen. An Hand der Anodenstrom-Gitterspannungscharakteristik erklären sich diese Gleichrichtungseffekte.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

E. Waetzmann (Breslau), **Moderne Probleme der Akustik.** Vortrag, gehalten in der Eröffnungssitzung der Physiker-Tagung in Danzig.

Hochgeehrte Damen und Herren! Ich bin beauftragt worden, einen kurzen Überblick über die modernen Probleme der Akustik zu geben.

Weitgehend bekannt sind gewisse praktische Anwendungen der Akustik und ihre neueren Fortschritte. Ich erinnere an die Schallaufnahme und Schallwiedergabe in der Telephonie mit und ohne Draht; an die akustische Signalgebung in Luft und in Wasser, namentlich für die Zwecke der Schiffahrt; an das Abhorchen von

allen möglichen Schallarten, das besonders im Kriege eine große Rolle gespielt hat. Die feindlichen Telephongespräche wurden abgehört, U-Boote wurden akustisch verfolgt, unterirdisches Minieren und das Herannahen von Flugzeugen mußten rechtzeitig festgestellt werden. So habe ich, um ein Beispiel zu nennen, einen vielbenutzten Apparat[1]) konstruiert, der unterirdisches Minieren bei günstiger Bodenbeschaffenheit auf etwa 50 m Entfernung anzeigte, und habe ein Fliegerhorchgerät[2]) gebaut, mit dem man Flugzeuge bis auf 25 km Entfernung hören konnte. Wie aus einer unlängst veröffentlichten englischen Zusammenstellung[3]) hervorgeht, haben neben den deutschen besonders amerikanische Arbeiten, z. B. von Stewart, praktisch brauchbare Ergebnisse auf diesem Gebiete gezeitigt. Von amerikanischen Forschern sind neuerdings auch bemerkenswerte Ansätze gemacht worden, um das Abhören der Geräusche des menschlichen Körpers, namentlich von Herz und Lunge, endlich auf ein höheres Niveau zu heben. Zur Bestimmung der Schallrichtung wurden sog. Richtungshörer mit künstlicher Vergrößerung des Ohrabstandes gebaut, also genau analog den Prismendoppelgläsern in der Optik. Hier sind in erster Linie die Namen v. Hornbostel und Wertheimer[4]) zu nennen. Ich erinnere ferner an die Fragen der Raumakustik. Durch Modellversuche über den Verlauf der Schallwellen[5]) einerseits und durch das Studium der Absorptionsverhältnisse[6]) andererseits sind auch hier beachtenswerte Fortschritte erzielt worden, so daß wir den Aufgaben der Raumakustik durchaus nicht mehr so hilflos gegenüberstehen, wie vielfach angenommen wird.

Die Beispiele für praktische Anwendungen der Akustik ließen sich beliebig vermehren. Wichtiger aber als alle Einzelanwendungen sind ihre wissenschaftlichen Grundlagen. Und über diese möchte ich berichten, wenn das auch nur in Form von Stichproben geschehen kann.

Wie in jeder physikalischen Disziplin, so hat auch in der Akustik die Entwicklung dahin geführt, das Sinnesorgan, in unserem Falle also das Ohr, nach Möglichkeit auszuschalten und rein objektive Apparate und Methoden an seine Stelle zu setzen. So ist die Akustik zum Teil in die Elastitätslehre und zum Teil in die Hydrodynamik aufgegangen. Daneben bleibt bestehen die physiologische Akustik, die sich in erster Linie mit dem Gehörorgan und mit den Tatsachen des Hörens zu beschäftigen hat. Und auch in der physikalischen Akustik wird das Ohr stets eine gewisse Rolle spielen, wenigstens als erstes und bequemstes Hilfsmittel zur allgemeinen Orientierung. Deshalb wird es erlaubt sein, daß ich an die Spitze meiner Ausführungen einige neuere Untersuchungen über das Hören stelle. Sodann werden wir eine Frage der Elastizitätslehre behandeln, und endlich ein hydrodynamisches Problem.

I. Aus der physiologischen Akustik wollen wir besprechen die Messung der Schwellenwerte. Unter ihnen steht an erster Stelle die Reizschwelle der Intensität. Sie gibt an, welche objektive Intensität eine Schallwelle besitzen muß, damit das Ohr eben noch reagiert. Den reziproken Wert dieser Schwellenintensität können wir als die Empfindlichkeit des Ohres für den betreffenden Ton bezeichnen, denn je weniger Energie dem Ohre zwecks Auslösung einer Tonempfindung zugeführt werden muß, um so empfindlicher ist es. Messen wir also die Schwellenintensitäten für die verschieden hohen Töne, so haben wir damit zugleich die Empfindlichkeitskurve des Ohres für die ganze Tonskala.

Die Messung der dem Ohre zugeführten Schallenergie kann auf verschiedene Arten geschehen, von denen ich nur eine, die jetzt in der Regel angewandt wird, kurz andeuten möchte. Die Tonquelle wird dicht an das Ohr gehalten, der Ton wird soweit geschwächt, daß er eben noch hörbar ist und die in diesem Moment von der Tonquelle gelieferte akustische Energie wird als die Schwellenenergie definiert. Hierbei tritt leicht eine Meßschwierigkeit auf, indem die an der Schwelle in die Tonquelle hineingesteckte Energie so klein werden kann, daß sie direkt nicht mehr meßbar ist, sondern daß aus größeren Werten her extrapoliert werden muß. Wenigstens war das noch der Fall, als Max Wien[1]) seine klassischen Untersuchungen über die Empfindlichkeit des Ohres ausführte. Heute sind diese Untersuchungen viel leichter, weil unterdessen eine große Zahl geeigneter Meßapparate ausgebildet worden ist.

Mit allen modernen Hilfsmitteln, wie Röhrengenerator, Kodensatormikrophon, Thermophon, luftgedämpftes Telephon usw. haben in den

1) Druckschrift der Siemens & Halske A. G. Horchgerät M. IV, System Siemens-Waetzmann.

2) E. Waetzmann, Zeitschr. f. techn. Physik, **2**, 166, 1921; **2**, 191, 1921.

3) Tucker, The Journ. of the Royal Aeronautical Society **28**, 504, 1924.

4) v. Hornbostel und Wertheimer, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. **20**, 1920.

5) E. Michel, Hörsamkeit großer Räume. Braunschweig 1921.

6) W. C. Sabine, Collected papers on acoustics, 1922.

1) M. Wien, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **97**, 1, 1903.

letzten Jahren amerikanische Forscher — ich nenne besonders Fletcher und Wegel[1]), Lane[2]), Swan[3]) und Kranz[4]) — die Empfindlichkeitskurve des Ohres neu bestimmt. Die Resultate möchte ich Ihnen in einem Lichtbilde zeigen. Als Abszissen sind die Schwingungszahlen der Töne aufgetragen, von 25 bis 25600, d. h. in der Sprache des Musikers vom Subcontra — gis bis zum siebengestrichenen gis. Als Ordinaten die Empfindlichkeiten, also die reziproken Werte der Schwellenintensitäten, diese gemessen in erg/cm²sec; beides in logarithmischem Maßstab. Die obere Kurve ist die Max Wiensche Kurve und die untere gibt ungefähr die Mittelwerte aus den amerikanischen

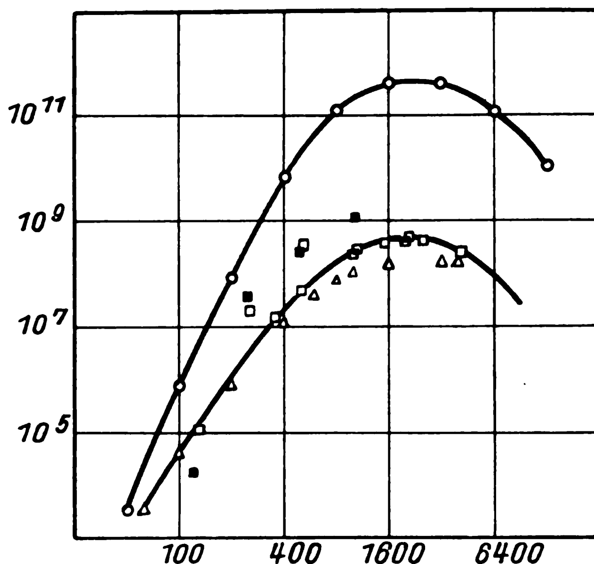


Fig. 1.

Messungen an. Die Empfindlichkeit steigt nach beiden Kurven bis in die Gegend von 2000 Schwingungen, das ist das viergestrichene *c*, stark an, um dann wieder abzunehmen. Ich glaube doch, daß hierbei Resonanz mitwirkt, obwohl das in der Regel bestritten wird. Aber schon Helmholtz hat den Eigenton des Gehörganges zu etwa 2—3000 Schwingungen bestimmt und vor zwei Jahren haben die Physiologen Otto Frank und Broemser[5]) am Leichenohr für den gesamten schalleitenden Apparat eine deutliche Eigenperiode von etwa 1200 Schwingungen pro Sekunde gefunden.

1) Fletcher u. Wegel, Phys. Rev. (2) **19**, 533, 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 5, 1922.
2) C. E. Lane, Phys. Rev. (2) **19**, 492, 1922.
3) Cl. M. Swan, Proc. Amer. Acad. **58**. 425, 1923.
4) F. W. Kranz, Phys. Rev. (2) **21**, 573, 1923.
5) O. Frank, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. Math.-physik. Kl. S. 11, 1923.

Nach Wien ist die Empfindlichkeit für den Ton 2000 etwa eine Million mal so groß als für den Ton 100. Nach den Amerikanern sind die Unterschiede zwar merklich kleiner, aber doch noch von ähnlicher Größenordnung. Aus dem Absolutwert der Schwellenintensität läßt sich auch die Schwellenamplitude der schwingenden Luftteilchen am Ohre des Beobachters berechnen. Für den Ton 2000 ergibt sie sich nach den Amerikanern zu etwa 10^{-9} cm, das ist etwa der 100. Teil eines Moleküldurchmessers.

Woher mögen nun die Unterschiede zwischen der Wienschen und der amerikanischen Kurve kommen? Diese Frage ist noch nicht genügend geklärt. Zum Teil rühren sie wohl daher, daß die Schwellenintensität in etwas verschiedener Weise definiert[1]) wird und es ist nicht leicht, den einen Wert auf den anderen umzurechnen[2]). Ferner können die Schwellenwerte für den gleichen Ton bei verschiedenen sog. normalen Ohren sehr verschieden sein. Fletcher und Wegel fanden Unterschiede bis 1:1000. Und endlich möchte ich bei dieser Gelegenheit wenigstens erwähnen, daß sich nach Kranz[3]) die Empfindlichkeit des Ohres mit der Tonhöhe durchaus nicht so kontinuierlich ändert, wie es nach den gezeigten Kurven aussieht. Vielmehr sollen zahlreiche starke Sprünge stattfinden, so daß beispielsweise bei zwei Tönen, die nur um einen Halbton voneinander abliegen, Empfindlichkeitsunterschiede wieder im Verhältnis bis 1:1000 auftreten. Neue Versuche von Lewschin[4]), diese angeblichen Sprünge der Empfindlichkeit auf den unsymmetrischen Bau des Trommelfells zurückzuführen, sind nicht überzeugend.

Wird nun dem Ohre für einen bestimmten Ton mehr und mehr Schallenergie zugeführt, so wird der Ton lauter und lauter, und schließlich tritt zu der Tonempfindung ein Fühlen der Schwingungen, bzw. eine direkte Schmerzempfindung hinzu. Auch für diese Schmerzempfindung sollen sich die Schwellenenergien ziemlich genau festlegen lassen. Besonders

1) Beispielsweise ist es bei einigen Forschern die Energie, die pro sec von der dicht an das Ohr gehaltenen Tonquelle in das Ohr des Beobachters hineingestrahlt wird, wenn das Ohr eben noch reagiert; bei anderen Forschern ist es die im Ohrkanal an der Empfindungsschwelle erzeugte Druckamplitude, wieder bei anderen die Energie, die am Orte des Ohres in der Sekunde durch ein cm² hindurchströmt.
2) So muß bei hohen Tönen, wo die Viertelwellenlänge der Länge des Ohrkanals vergleichbar wird, der Ohrkanal aus der umgebenden Luft mehr Energie aufsaugen, als der bloßen Größe seines Querschnittes entspricht.
3) F. W. Kranz, Phys. Ber. **22**, 66, 1923.
4) W. L. Lewschin, Zeitschr. f. Physik, **23**, 155, 1925.

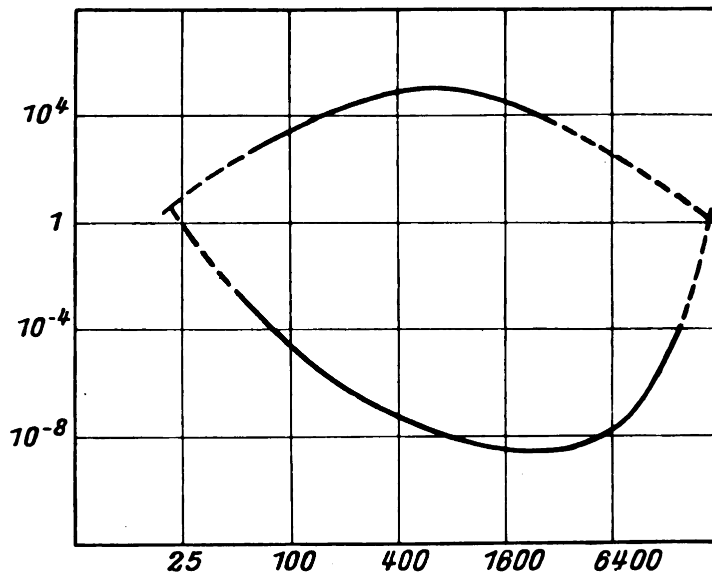


Fig. 2.

interessant ist dabei, daß für Schwerhörige die Schwellenenergie des Schmerzes etwa die gleiche sein soll, wie für Normalhörende. Deshalb ist es auch nicht möglich, dem stark Schwerhörenden dadurch zu helfen, daß man ihm extrem große Schallenergien zuführt.

In dem folgenden Lichtbild sind als Abszissen wieder die Schwingungszahlen der Töne und als Ordinaten die Schallintensitäten in erg/cm²sec aufgetragen, nicht mehr wie vorhin ihre reziproken Werte. Die untere Kurve ist die Schwellenwertskurve der Tonempfindung, die obere die Schwellenwertskurve der Schmerzempfindung. Ihre Schnittpunkte markieren die untere und obere Hörgrenze, etwa 20 bzw. 20000 Schwingungen pro Sekunde. Innerhalb der von den beiden Kurven eingeschlossenen Fläche, der sog. Hörfläche[1]), liegen also sämtliche Töne, die der Mensch hören kann.

Um ihre Anzahl berechnen zu können, brauchen wir noch die Unterschiedsschwellen 1. die der Intensität und 2. die der Tonhöhe. Wenn E die Schallintensität bedeutet und dE den für die Empfindung eben merklichen Zuwachs, so ist $\frac{dE}{E}$ die Unterschiedsschwelle der Intensität und entsprechend ist $\frac{dN}{N}$ die Unterschiedsschwelle der Tonhöhe, wenn N die Schwingungszahl bedeutet. Auch für diese Unterschiedsschwellen liegen sorgfältige neue Meßreihen namentlich des Amerikaners Knudsen[2]) vor, wobei sich übrigens überraschend weitgehende Analogien mit den Farbenempfindungen herausgestellt haben. Die Unterschiedsschwelle der Intensität ergibt sich für mittelstarke Töne zu etwa 10 Proz., während das „Auflösungsvermögen" des Ohres $\frac{dN}{N}$ mit der Schwingungszahl N stark variiert. Um auch hier eine Zahl zu nennen, so genügt in der Höhenlage von 500 Schwingungen eine Änderung von $1^1/_2$ Schwingungen, um den Tonhöhenunterschied zu erkennen. Die Gesamtzahl der von dem normalen menschlichen Ohre nach Höhe oder Stärke oder nach Höhe und Stärke unterscheidbaren Töne beträgt hiernach ungefähr 300000.

Als Abschluß meiner Ausführungen über die Schwellenwerte möchte ich noch die Reizschwelle der Zeit, auch Dauerschwelle genannt, kurz erwähnen. Jede Tonquelle muß mindestens eine bestimmte endliche Zeit einwirken, damit sie die betreffende Tonempfindung hervorruft. Beispielsweise muß eine Stimmgabel von 200 Schwingungen pro Sekunde mindestens $^1/_{100}$ Sekunde lang tönen, also zwei Schwingungen ausführen, um hörbar zu werden. Übrigens ist damit noch nicht gesagt, daß die Tonempfindung jetzt auch schon stationär geworden wäre. Weitere Messungen über die Dauerschwelle sind sehr erwünscht, besonders mit Rücksicht auf die Theorie des Hörens.

Die Resonanztheorie[1]), die vom physikalischen Standpunkte aus immer noch die einzig brauch-

1) Wegel, Bell Techn. Journ. 1, 56, Nov. 1922.
2) V. O. Knudsen, Phys. Rev. 21, 84, 1923.

1) E. Waetzmann, Die Resonanztheorie des Hörens. Braunschweig 1912.

bare Hörtheorie[1]) ist, nimmt ja an, daß sich im inneren Ohre eine große Zahl schwingungsfähiger Gebilde befinden, etwa die Fasern der Basilarmembran, die auf die einzelnen Töne abgestimmt sind. Die wichtigste physikalische Frage ist dann die Frage nach der Dämpfung[2]) dieser Fasern, oder mit anderen Worten nach ihrer Resonanzschärfe, und diese Frage hängt mit der Dauer des Anklingens der Tonempfindung aufs engste zusammen. Helmholtz nahm an, daß das logarithmische Dekrement für alle Fasern etwa das gleiche ist, daß also jeder Ton unabhängig von seiner Höhe, eine gleich breite Zone der Basilarmembran zum Mitschwingen bringt. Dagegen scheint es mir auf Grund fremder und eigener Versuche wahrscheinlicher, daß die Resonanzschärfe mit wachsender Höhenlage zunimmt. Aus der Fülle der Beobachtungen, die für diese Annahme sprechen, möchte ich nur eine herausgreifen. Werden gleichzeitig zwei Töne angegeben, die genügend nahe aneinanderliegen, so überdecken sich ihre Erregungszonen auf der Basilarmembran, und man hört nur einen Ton, der zwischen den beiden Primärtönen liegt, den sog. Zwischenton. Je höher nun die beiden Primärtöne liegen, um so enger muß ihr Intervall gewählt werden, damit sie noch zu einem Zwischenton verschmelzen. Das spricht aber für größere Resonanzschärfe in den hohen Lagen. Hohe Töne besitzen hiernach schmale Erregungszonen auf der Basilarmembran, tiefe Töne breite Erregungszonen. Ich glaubte rückwärts, hierin auch ein physiologisches Äquivalent dafür sehen zu dürfen[3]), daß hohe Töne hell und spitz, tiefe Töne dumpf und breit klingen — ein Gedanke, der von Physiologen und Psychologen lebhaft aufgegriffen worden ist.

II. Wir wenden uns jetzt der physikalischen Akustik zu, zunächst der Elastizitätslehre. Aus diesem Gebiete wollen wir besprechen das Problem der Differenztöne, oder, um gleich den allgemeineren Gesichtspunkt hervorzuheben, das Problem der nichtlinearen Schwingungen. Erklingen gleichzeitig zwei Primärtöne von den Schwingungszahlen p und q, so hört man unter geeigneten Bedingungen neben diesen Primärtönen noch einen Ton von der Schwingungszahl $p-q$, den Differenzton 1. Ordnung, ferner alle möglichen Differenztöne höherer Ordnung. So hört der aufmerksame Geigenspieler, wenn er die *d*- und die *a*-Saite gleichzeitig anstreicht, neben *d* und *a* noch die tiefere Oktave von *d*. Eine triviale Art, Differenztöne zu erzeugen, ist der sog. Schwebungs- oder richtiger Differenztonempfang in der drahtlosen Telegraphie. Wird eine aus p und q zusammengesetzte schwebende Schwingung, wie sie Kurve *a* des folgenden Lichtbildes (Fig. 3) zeigt, auf irgendeine Weise gleichgerichtet (Fig. 3, Kurve b), so zeigt die Analyse dieser gleichgerichteten Schwingung, daß in ihr neben p und q noch eine objektive Komponente von der Schwingungszahl $p-q$ enthalten ist. Wird dagegen die schwebende Schwingung (Kurve *a*) dem Ohre direkt zugeführt, ohne vorherige Gleichrichtung, so hört man den Ton $p-q$ auch; dann kann er aber erst im Ohre des Beobachters entstanden sein. Zu diesen „subjektiven" Tönen, für die sich eine Schwingungskomponente außerhalb des Ohres wenigstens bisher nicht hat nachweisen lassen, gehört übrigens auch der gewaltige Schlagton der großen Kirchenglocken[1]).

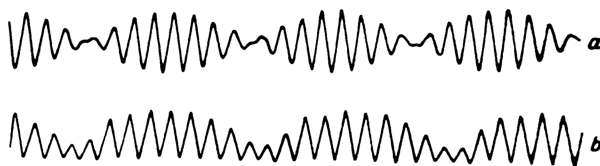


Fig. 3.

Helmholtz hat nun theoretisch gezeigt: Zwei Primärtöne, die auf einen schwingungsfähigen Körper auftreffen, setzen sich nur dann rein additiv ohne Neubildung von Tönen zusammen, wenn der erregte Körper einem linearen Kraftgesetz gehorcht. Haben dagegen auch höhere Potenzen der Elongation x auf die rücktreibende Kraft des elastischen Körpers Einfluß, so entstehen in ihm neben den Primärtönen noch deren Obertöne, Differenztöne und auch Summationstöne. Helmholtz setzte die elastische Kraft gleich $a^2x + bx^2$ an, und hierin steckt implicite noch die Annahme einer Unsymmetrie. Und so glaubte er, daß das Trommelfell infolge seines unsymmetrischen Baues und der unsymmetrischen Belastung durch die Gehörknöchelchen besonders geeignet sei, Obertöne und Differenztöne zu bilden.

Ein gewisses Mißtrauen gegen diese Argumentation mußte bestehen bleiben, solange es nicht gelingen wollte, auch außerhalb des Ohres entsprechende schwingungsfähige Gebilde herzustellen. Und erst in neuerer Zeit sind namentlich im Breslauer Institut sogar ganz verschiedenartige Versuchsanordnungen studiert worden,

1) Vgl. den Artikel „Hörtheorien" von E. Waetzmann in dem demnächst erscheinenden Bd. XI des Handbuches der Physiologie von Bethe usw.

2) E. Meyer und E. Waetzmann, Die Naturwissenschaften 13, 268, 1925.

3) E. Waetzmann, Folia Neuro-biologica 4, 116, 1910.

1) Über die Art des Zustandekommens dieses Tones im einzelnen soll damit noch nichts ausgesagt sein.

die objektive Differenztöne in geradezu verblüffender Stärke liefern. Ein Beispiel möchte ich geben: Gummimembranen, senkrecht angeordnet — bei horizontaler Anordnung geht es nicht —, einseitig stark belastet, also in gewisser Weise dem Trommelfell nachgebildet, geben Differenztöne, deren Amplituden ein Vielfaches der Amplituden der Primärtöne betragen können[1]). Ich möchte Ihnen eine photographische Aufnahme (Fig. 4) zeigen: die kleinen Zacken in der Kurve entsprechen den Primärtönen, die Hauptamplituden dem Differenzton erster Ordnung[2]).

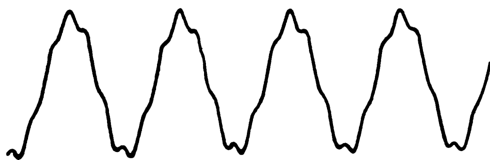


Fig. 4.

Man kann die Bedingungen für das Auftreten so starker Differenztöne allgemein folgendermaßen formulieren: 1. Die beiden Primärtöne müssen möglichst hoch liegen und müssen bei rein additiver Überlagerung eine typische Schwebungsschwingung mit möglichst scharf ausgeprägten Maximis und Minimis bilden. Und 2. diese Schwebungsschwingung muß auf ein System treffen, das — ganz kurz angedeutet — eine Art Gleichrichterwirkung besitzt, die Schwingung einseitig unsymmetrisch verzerrt. Der letztgenannten Bedingung wird der Helmholtzsche Kraftansatz $a^2x + bx^2$ bis zu einer gewissen Grenze gerecht, obwohl diese starken Differenztöne nicht als bloße Störungseffekte erklärt werden können. Die erstgenannten Bedingungen sind aber in der Helmholtzschen Theorie überhaupt nicht enthalten. Natürlich entstehen Differenztöne auch gemäß dieser Theorie. Aber sie sind so schwach, daß man sich nicht wundern darf, wenn jahrzehntelang vergeblich nach ihnen gesucht wurde. Es ist also auch eine Weiterbildung der vorhandenen Theorien nötig[3]), worauf ich nicht näher eingehe.

Die Ursache für die Verzerrung der primären Schwebungsschwingung kann ganz verschieden sein. Sie kann in einer unsymmetrisch belasteten Membran liegen oder in einer unsymmetrischen Koppelung, oder sie kann, um ein scheinbar ganz abseits liegendes Beispiel heranzuziehen, durch ein Mikrophon hervorgerufen sein. Im gewöhnlichen Mikrophon-Telephonkreis entstehen sehr starke Differenztöne infolge eines eigenartigen Verhaltens des Mikrophonwiderstandes gegenüber der verschieden starken Erregung durch eine Schwebungsschwingung. Diese Vorgänge habe ich schon vor Jahren aufgeklärt[1]) und möchte Ihnen nur ein Beispiel zeigen. Auf das Mikrophon fiel eine typische Schwebungsschwingung auf. Aus dem Telephon kommt heraus eine Schwingung von der Form der Fig. 5. Die kleinen Zacken bedeuten wieder die Primärtöne, die Hauptamplitude den neu entstandenen Differenzton.



Fig. 5.

Unsere Frage nach der Entstehung von Differenztönen bzw. nach der Nichtlinearität von Schwingungen ist nun von grundlegender Bedeutung für die naturtreue Schallregistrierung und Schallwiedergabe. Den Einfluß der Eigenschwingungen der einzelnen Systeme kennt man ja im allgemeinen und kann sich auch schon ziemlich weitgehend dagegen schützen. Die Erreichung wirklicher Amplitudentreue macht aber immer noch große Schwierigkeiten. Denn leider zeigen die Klangkurven, die etwa von der menschlichen Stimme oder von einem Orchester gebildet werden, sehr starke Schwankungen der Amplitude, und damit sind ja, wie wir eben besprochen haben, die denkbar besten Vorbedingungen für eine Verzerrung der Schwingungen gegeben.

Extrem stark ausgebildet sind die Maxima und Minima der Amplitude in einer Schwebungsschwingung. Auf der anderen Seite ist eine Schwebungskurve viel einfacher gebaut als etwa eine Vokalkurve. Daher erkennt man etwaige Verzerrungen an Schwebungskurven und auch die Art und damit die Ursache der Verzerrung besonders leicht. Und deshalb eignen sie sich vorzüglich zur Prüfung irgendwelcher Systeme auf klangtreues Arbeiten. Ich habe diese Methode schon früher vorgeschlagen[2]) und möchte Ihnen ein Beispiel geben. In das zu prüfende System hineingeschickt wird eine typische Schwebungsschwingung (Kurve *a*, Fig. 6). Heraus kommt z. B. der Typ der Kurve *b*. Die kleinen Amplituden sind relativ viel stärker wiedergegeben als die großen. Das spricht in der Regel für einen Verstärkereffekt. Oder es kommt heraus eine Schwingung von der Form der Kurve *c*: Ein-

1) E. Waetzmann, Ann. d. Phys. **62**, 371, 1920.
2) Bei dieser Aufnahme war Resonanz im Spiele, man erhält aber ähnliche Kurven auch ohne Resonanz.
3) E. Waetzmann, Zeitschr. f. Physik **1**, 271, 1920 **1**, 416, 1920. Vgl. auch den Artikel „Ton, Klang und sekundäre Klangerscheinungen" von E. Waetzmann in dem demnächst erscheinenden Bd. XI des Handbuches der Physiologie von Bethe usw.

1) E. Waetzmann, Ann. d. Phys. **42**, 729, 1913.
2) E. Waetzmann, Physik. Zeitschr. **15**, 638, 1914.

seitigkeit und Obertöne machen sich bemerkbar. Das spricht für einen Mikrophon-, ev. auch Verstärkereffekt. Oder gar, die schwebende Schwingung (Kurve *a*) wird so stark verzerrt, wie es Kurve *d* anzeigt. Starke Obertöne, starke Unsymmetrie und fast völlige Verwischung der Amplitudenunterschiede. Wie ich höre, wird die Methode jetzt auch im Telegraphen-Technischen Reichsamt mit Erfolg angewendet.

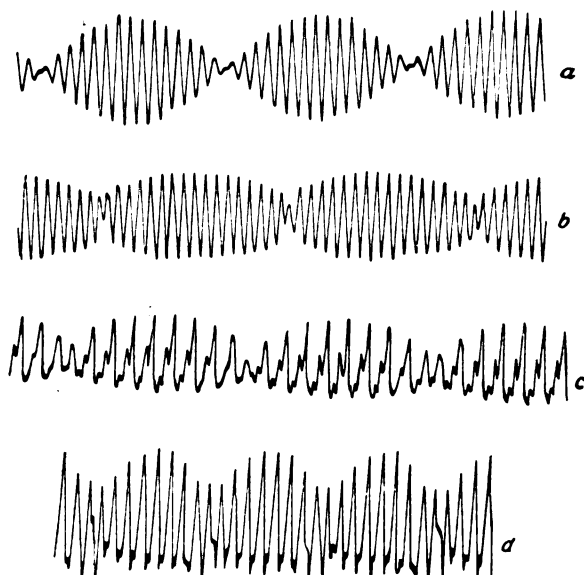


Fig. 6.

III. Eine Schallwelle kann einen Körper nicht nur in Schwingungen versetzen, sondern sie kann ihm auch eine einseitig fortschreitende Bewegung erteilen. Damit kommen wir zum letzten Punkte unseres Programms, den ponderomotorischen Wirkungen des Schalles. Hierher gehören zunächst der Schalldruck und die Wirkung einer Schallwelle auf das Rayleighsche Scheibchen. Rayleigh[1]) hat theoretisch gezeigt und Dvořak, Lebedew und namentlich seine Schüler[2]) haben es experimentell bestätigt, daß eine auf eine Wand auftreffende Schallwelle einen einseitigen Überdruck ausübt. Sodann habe ich[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß bei Vorhandensein zweier Primärtöne neben dem konstanten Überdruck auch Differenztöne entstehen müssen. Der tiefere Grund für das Auftreten dieser Differenztöne und des Schalldrucks sowie für die Wirkung einer Schallwelle auf das Rayleighsche Scheibchen liegt wieder in einer Abweichung von linearen Gesetzen. Nur daß es sich jetzt nicht mehr um die elastischen Schwingungsgleichungen für den erregten Körper handelt, sondern um die hydrodynamischen Gleichungen für die Fortpflanzung der Schallwelle in dem betreffenden Medium.

1) Rayleigh, Phil. Mag. (6) **10**, 364, 1905.
2) Vgl. z. B. W. Zernov, Ann. d. Phys. **21**, 131, 1906; **26**, 79, 1908.
3) E. Waetzmann, Physik. Zeitschr. **21**, 122, 1920.

Neben den Helmholtzschen Differenztönen entstehen, wie wir vorhin besprochen haben, Differenztöne von ganz anderer Größenordnung und aus ganz anderen Ursachen. Analog kann neben dem Schalldruck ein einseitiger Überdruck von ganz anderer Größenordnung und aus ganz anderen Ursachen auftreten. Es ist dies die sog. Reaktionskraft[1]) des Schalles. Schon bei mäßiger Erregung eines einseitig offenen Luftresonators kann aus der Öffnung ein Luftstrom austreten, der leicht so kräftig wird, daß er die Flamme einer Kerze auslöscht[2]). Und als Reaktion wirkt dann auf das geschlossene Ende des Resonators eine einseitige Kraft, die ihn mit dem geschlossenen Ende nach vorn vorwärtsbewegt. Man kann diese rein fortschreitende Bewegung, wie es schon Dvořak getan hat, natürlich auch in eine Rotationsbewegung umsetzen. Auf dem einen Ende einer drehbaren Stange wird ein Telephon mit daraufgesetztem Luftresonator montiert. Wird das Telephon (durch einen Röhrengenerator) in der Eigenperiode des Luftresonators zum Tönen gebracht, so strömt aus seiner Öffnung ein Luftstrom aus und die Reaktionskraft versetzt die Stange in Rotation[3]).

Wie das Ausströmen der Luft eigentlich zustandekommt, ist noch nicht recht geklärt. Jedenfalls müssen sich in der Öffnungsebene Unsymmetrien der Schwingungen ausbilden, und dadurch entsteht ein einseitiger Druck, der die Luft austreibt, während an anderen Stellen der Öffnung in einem größeren Querschnitt, aber langsamer, Luft wieder eingesaugt wird.

Zum Schluß möchte ich noch eine, vielleicht die interessanteste ponderomotorische Erscheinung erwähnen, an der zur Zeit im Breslauer Institut ebenfalls gearbeitet wird. Es sind dies die „Wechselwirkungen", die zwischen zwei Körpern auftreten, die beide schwingen. Bjerknes[4]) hat sie an zwei in einer inkompressiblen Flüssig-

1) V. Dvořak, Wied. Ann. **3**, 328, 1878; Physik. Zeitschr. **2**, 490, 1901.
2) Der Resonator kann auch mehrere Öffnungen besitzen, die dann aber gewisse Unsymmetrien der Anordnung oder der Form haben müssen. Zur Demonstration in der Vorlesung benutze ich einen (auf 256 abgestimmten) Resonator des Königschen Flammenapparates. Vor der Hauptöffnung steht eine (auf 256 abgestimmte) Stimmgabel auf Resonanzkasten, vor der anderen, engeren Öffnung steht die Kerze.
3) Dieser im Breslauer Institut konstruierte Apparat wird in anderem Zusammenhange von Herrn G. Hippe beschrieben.
4) C. A. Bjerknes, Hydrodynamische Fernkräfte, Leipzig 1915.

keit schwingenden Kugeln studiert und durch eine hydrodynamische Theorie erklärt. Lebedew[1]) hat dann versucht, diese Wirkungen auch bei Schallschwingungen in Luft nachzuweisen und hat wichtige, allerdings nur qualitative Resultate erhalten. Quantitativ ist das Phänomen zum ersten Male in einer Breslauer Dissertation[2]) 1922

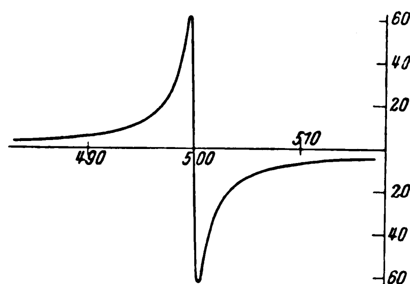


Fig. 7.

untersucht worden. Als tönender Körper Nr. 1 diente eine Telephonmembran und als Körper Nr. 2, der erst sekundär durch Nr. 1 erregt wurde, eine Gummimembran. Diese war an dem einen Arm einer empfindlichen Torsionswage befestigt. Die Theorie der Wechselwirkung der beiden Schallfelder, die noch etwas weitergeführt werden mußte, als es durch Bjerknes und seine Nachfolger[3]) geschehen war, ergibt dann folgendes: Die Gummimembran wird von der feststehenden Telephonmembran angezogen, solange

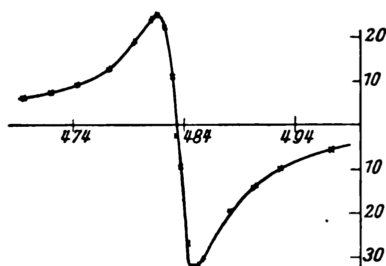


Fig. 8.

der erregende Ton tiefer liegt als ihr Eigenton und sie wird abgestoßen, sobald der erregende Ton höher liegt. In unmittelbarer Nähe der Resonanzstelle sind die Kräfte besonders stark, während an der Resonanzstelle selbst keine Wirkung stattfindet. Das folgende Lichtbild (Fig. 7) zeigt eine theoretische Kurve, die für einen bestimmten Spezialfall ausgerechnet ist. Als Abszissen sind die Schwingungszahlen aufgetragen von etwa 490 bis 510, als Ordinaten die Wechselwirkungskräfte, nach oben hin die anziehenden, nach unten hin die abstoßenden. Bei 500 liegt die Resonanzstelle. Nun kommt die experimentelle Kurve (Fig. 8), die weitgehende Übereinstimmung mit der theoretischen zeigt. Aber auch Diskrepanzen sind da. Vor allem sehen Sie eine starke Unsymmetrie, die Abstoßung ist größer als die Anziehung. Es ist also der Wechselwirkungskraft, die für sich symmetrisch ist, noch eine rein abstoßende Kraft überlagert. Das ist aber nicht Schalldruck, auch keine Reaktionskraft in dem vorhin besprochenen Sinne, auch

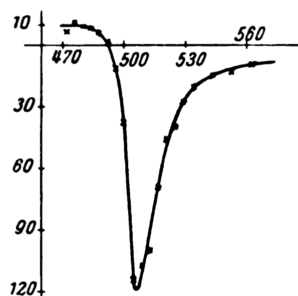


Fig. 9.

keine Schellbachsche Abstoßung, die ich sonst noch gar nicht erwähnt habe, sondern es ist eine im wesentlichen noch unbekannte Kraft[1]). Sie ist offenbar dadurch bedingt, daß das Medium kompressibel ist, und deshalb kann sie auch von der Theorie, die nur für inkompressible Medien durchgeführt ist, nicht wiedergegeben werden. Übrigens handelt es sich hier stets um sehr kleine Effekte. Die größten Kräfte, die überhaupt gemessen worden sind, betragen wenige Hundertstel Dyn pro cm².

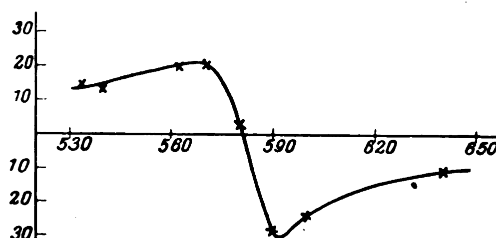


Fig. 10.

Zur Zeit werden im Breslauer Institut Wechselwirkungsmessungen auch an einem Luftresonator statt an der Gummimembran ausgeführt. Hier können sich dann starke Reaktionskräfte überlagern, wie es die folgende Kurve (Fig. 9) zeigt. Sie läßt sich zerlegen in eine schwache Wechselwirkungskurve und in eine starke Reaktionskurve, wenn ich mich kurz so ausdrücken

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 62, 158, 1897.
2) Erwin Meyer, Ann. d. Phys. 71, 567, 1923.
3) K. Pearson, Quart. Journ. of Math. 20, 184, 1885.

1) P. Lebedew, l. c.

darf. Der Schwingungsbereich, über den sich die Wirkungen erstrecken, von etwa 470 bis 570 Schwingungen, ist bedeutend größer als bei der Gummimembran, weil der Luftresonator viel stärker gedämpft ist.

Durch geeignete experimentelle Maßnahmen läßt sich auch beim Luftresonator die Reaktionskraft stark herabdrücken oder ganz ausschalten, und man erhält dann wieder die typische Wechselwirkungskurve (Fig. 10). Allerdings ist jetzt noch überlagert, wie die genaue Untersuchung zeigt, einerseits eine Schellbachsche Anziehung, die ich sonst noch nicht erwähnt habe und andererseits die vorhin erwähnte unbekannte Abstossung. Natürlich ist es nicht ganz einfach, die einzelnen Kräfte auseinander zu schälen, zumal es sich wiederum um sehr kleine Kräfte von wenigen Hundertsteln Dyn pro cm^2 handelt. Aber allmählich scheint doch etwas Ordnung in die verwickelten Phänomene der ponderomotorischen Schallwirkungen hineinzukommen.

Martin Rusch (Tübingen), Über das Verhalten der Gasatome gegenüber langsamen Elektronen[1]).

Das Verhalten der Gasatome gegenüber langsamen Elektronen erscheint geeignet, Aufschluß über die Atomkraftfelder zu geben. Es sind bereits eine Reihe von Wirkungsquerschnittsfunktionen[2]) experimentell festgestellt worden; jedoch konnten sie bisher nicht in befriedigender Weise gedeutet werden. Dies hat wohl seinen Grund darin, daß man mit den Eigenschaften der Atome gegenüber Elektronen allein nicht auskommt; man wird das Verhalten der Atome gegenüber Teilchen anderer spezifischer Ladung (Protonen) mit berücksichtigen müssen. Da jedoch darüber zurzeit noch keine Messungen vorliegen, so soll hier vom rein experimentellen Standpunkte aus über eine Erweiterung der Wirkungsquerschnittsmessungen nach kleineren Elektronengeschwindigkeiten hin (2 bis 0,2 Volt) berichtet werden.

Im Anschluß an den Herrn Vorredner (G. Hertz) sei zunächst bemerkt, daß bei den vorliegenden Untersuchungen die Gasdrucke so klein gewählt waren, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer war als die von diesen zu durchlaufende Meßstrecke. Eine merkbare Elektronendiffusion, die die Meßergebnisse beeinträchtigen könnte, tritt dann nicht auf, da erst jedes 2. oder 3. Elektron einen „Zusammenstoß“ mit einem Gasatom auf seiner Bahn erleidet.

Unter „Zusammenstoß“ sei hierbei verstanden, daß ein Elektron in eine Sphäre eines Atoms gelangt, die eine Änderung der Richtung oder eine Änderung der Geschwindigkeit des Elektrons bewirkt. Diese Sphäre, also auch ihr Querschnitt, ist außer von der Gasart noch von der Energie, also von der Geschwindigkeit des Elektrons abhängig. Die Summe dieser Querschnitte aller Atome, die bei 1 mm Gasdruck bei einer bestimmten Temperatur (meist 0° C) in 1 ccm enthalten sind, wird nach C. Ramsauer der Wirkungsquerschnitt des Gases genannt.

Man kann den Querschnitt im Prinzip auf folgende Weise erhalten: Aus der Elektronenquelle Q — sie möge idealisiert gedacht nur

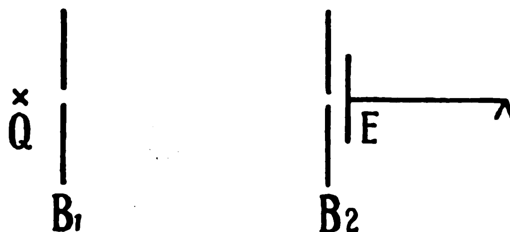


Fig. 1.

Elektronen einer einzigen Geschwindigkeit entsenden — werde durch die Blenden B_1 und B_2 ein Strahl ausgeblendet, mit E aufgefangen und gemessen; gelangen i_1 Elektronen bei dem Drucke p_1, i_2 bei dem Drucke p_2 nach E, so erhält man in bekannter Weise den Querschnitt des Gases „a“ durch die Beziehung

$$i_2 = i_1 \cdot e^{-a(p_2 - p_1)d},$$

wobei $QE = d$ gesetzt ist. Der so definierte Querschnitt ruft eine Richtungsänderung mit oder ohne Geschwindigkeitsänderung des Elektrons, nicht aber eine Geschwindigkeitsänderung ohne Richtungsänderung hervor; er ist prinzipiell nicht identisch mit dem Wirkungsquerschnitt. Da jedoch nach den Arbeiten von J. S. Townsend und seiner Schüler für Elektronengeschwindigkeiten unter 2 Volt ein durch einen Stoß erlittener Geschwindigkeitsverlust bei den hier untersuchten Gasen 1 Proz. nicht überschreitet, so ist der hier nach Art der Fig. 1 erhaltene Querschnitt mit dem Wirkungsquerschnitt praktisch gleich; deshalb wurde hier der Name Wirkungsquerschnitt beibehalten.

1) Die Untersuchung wurde im Danziger Physikalischen Institut — z. T. mit Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft — durchgeführt.

2) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19, 345, 1923; weitere Lit. R. Minkowski u. H. Sponer, Ergebnisse der exakt. Naturwiss. Bd. III, S. 67, 1924; R. B. Brode, Phys. Rev. 25, 636, 1925.

Die benutzte Anordnung[1]) war folgende:

Eine Zinkkugel Q (Radius = 1 mm) diente, mit dem Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt, als Elektronenquelle; konzentrisch zu ihr war eine 10 mm dicke Messingkugelschale L (mittlerer Radius 33 mm) angeordnet; sie war mit etwa 400 Löchern (Durchmesser 2 mm) radial durchbohrt. In 2 mm Abstand von ihrem äußeren Rande war als Auffangelektrode E eine Messinghalbkugelschale (innerer Radius 40 mm) konzentrisch zu Q und L befestigt.

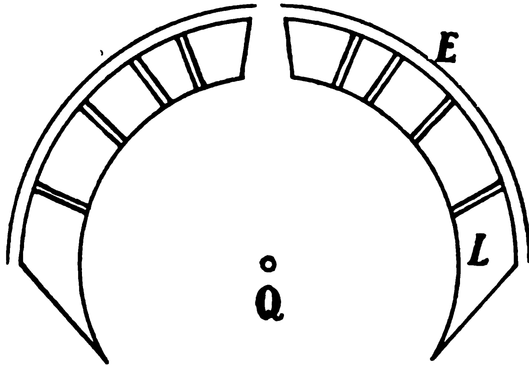


Fig. 2.

Die aus Q ausgelösten Elektronen durchlaufen den Innenraum von L wegen der Kleinheit von Q praktisch radial; sie haben verschiedene Geschwindigkeiten. Ihre Geschwindigkeitsverteilungskurve „G. V. K.“ möge in Fig. 3 dargestellt sein. Durch ein zwischen L und Q angelegtes elektrisches Feld kann den Elektronen

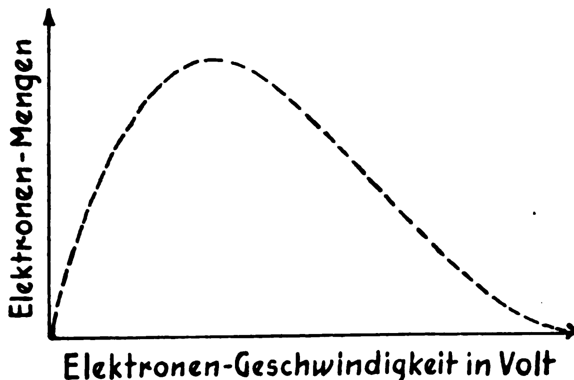


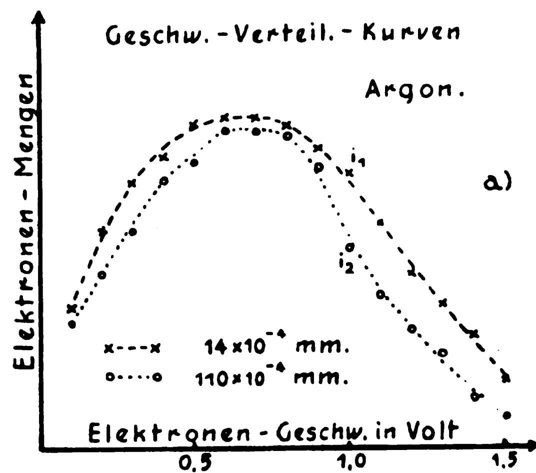
Fig. 3.

eine Zusatzgeschwindigkeit erteilt, die G. V. K. also längs der Voltachse verschoben werden. Da L und Q einen Kugelkondensator darstellen, dessen Innenkugel klein ist gegen die äußere, fällt die Spannung fast völlig bereits in der Nähe von Q ab; hier erlangen die Elektronen ihre Zusatzgeschwindigkeit und durchfliegen den größten Teil der Strecke QL (90 Proz.) mit praktisch gleichbleibender Geschwindigkeit.

Die Vorteile der Anordnung sind folgende:

1. Es ist ein (schon von C. Ramsauer erkannter) streng definierter Feldverlauf, in diesem Falle ein kugelsymmetrisches Zentralfeld, gewährleistet.

2. Durch die Kugelanordnung wird ein sehr großer Teil der ausgelösten Elektronen zur Messung nutzbar gemacht. Als Blende B_1 (Fig. 1) gilt die Zinkkugel Q selbst, während B_2 durch je eines der Löcher dargestellt wird.



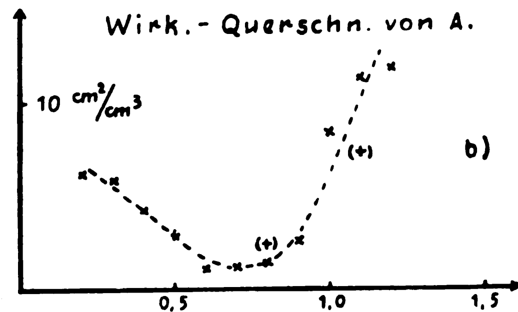


Fig. 4a und b.

3. Ein Netz, das wegen des Felddurchgriffes nach N. Semenoff Fehlerquellen bergen kann, ist durch Ausnutzung der Eigenschaft eines Kugelkondensators umgangen.

Eie Teil der Elektronen trifft auf die vollen Stellen von L und wird abgeleitet; der andere Teil tritt durch die Löcher von L hindurch und gelangt in den Raum LE. Die G. V. K. der durch L hindurchtretenden Elektronen wird aus der Gegenspannungskurve in bekannter

1) Die ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Ann. d. Physik.

Weise durch Differentiation erhalten[1]). Sind zwei solche G. V. K. unter sonst gleichen Bedingungen bei zwei verschiedenen Drucken p_1 und p_2 aufgenommen, so erhält man aus ihnen für jede Geschwindigkeit des betreffenden Bereiches (als Beispiel in Fig. 4a für die Geschwindigkeit 1 Volt eingetragen) die Angaben:

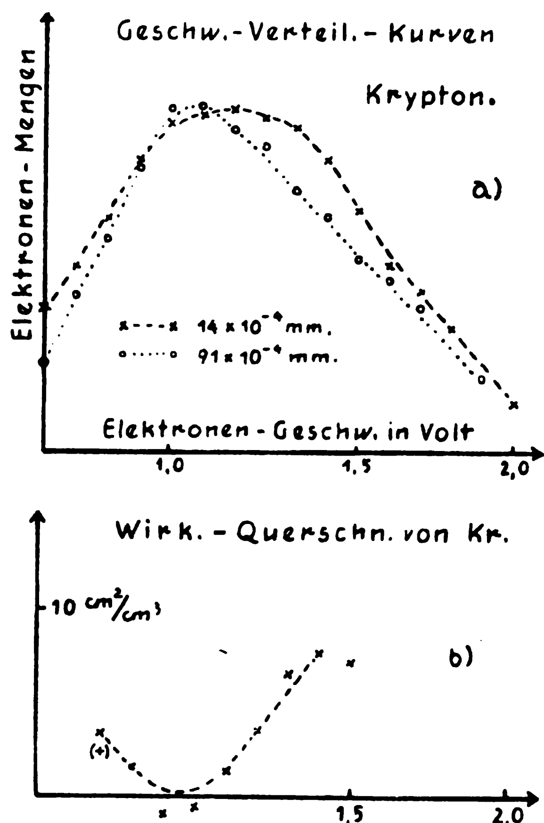


Fig. 5a und b.

i_1 Elektronen gehen bei dem Druck $p_1 = 14 \times 10^{-4}$ mm, i_2 bei dem Druck $p_2 = 110 \times 10^{-4}$ mm durch die Lochkugel hindurch. Gemeinsam mit der Strecke d, die gleich 32 mm $\pm$ 15 Proz. gesetzt ist, ergeben die Werte i_1, i_2, p_1 und p_2 den Wirkungsquerschnitt a[2]). Fig. 4a und 5a zeigen je ein Paar solcher G. V. K., aus denen auf diese Weise die Wirkungsquerschnittskurven Fig. 4b und 5b berechnet sind. In den Fig. 4b, 5b und 6 sind mit (+) die entsprechenden Messungen von C. Ramsauer (auf 20° umgerechnet), mit ($\times$) die von R. B. Brode, der seine Werte vermutlich von Zimmertemperatur nicht umrechnet, eingezeichnet. Argon zeigt ein ausgeprägtes Wirkungsquerschnittminimum bei 0,7 Volt, Krypton bei 1,1 Volt[1]).

Von den Fehlerquellen sei trotz der Kürze der Zeit eine, ihrer prinzipiellen Natur wegen, besprochen. Die G. V. K. ändern sich bei Variation des Gasdruckes; es ist bisher angenommen worden, daß diese Änderung allein dadurch bedingt ist, daß die (bereits emittierten) Elektronen auf ihrem Wege durch Zusammenstöße mit Gasmolekülen aus ihrer Bahn gelenkt werden. „Wirkungsquerschnittseinfluß". Ein zweiter möglicher Grund zu einer Änderung der G. V. K. ist dadurch gegeben, daß die Gasdruckvariation eine Änderung der Zahl und der

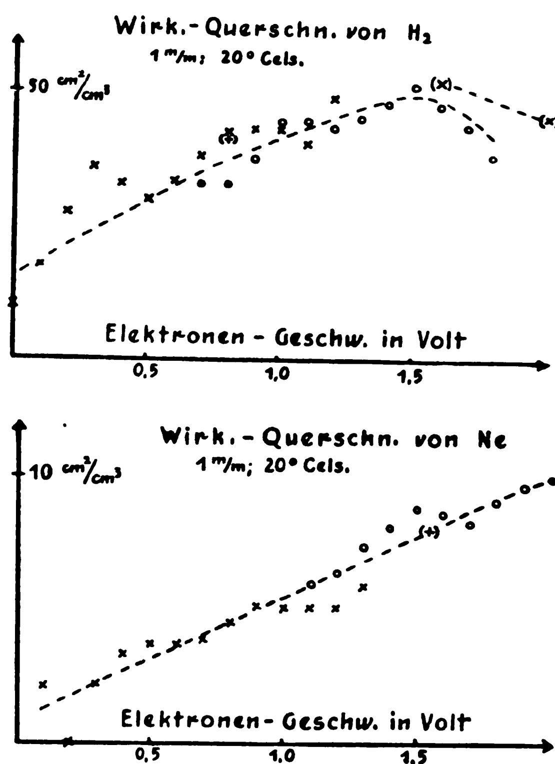


Fig. 6.

Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen (noch ehe sie eine Strecke durchflogen haben) bewirken kann. „Gaseinfluß auf die Elektronen-

1) Diese G. V. K. ist im völligen Vakuum bis auf einen Faktor und eine durch das Kontaktpotential Zink—Messing bedingte Parallelverschiebung längs der Voltachse gleich der der emittierten Elektronen.

2) Die Möglichkeit, aus zwei G. V. K. den Wirkungsquerschnitt zu bestimmen, hat bereits C. Ramsauer im Zusammenhang mit seiner magnetischen Methode angegeben. Ann. d. Phys. **45**, 1000 (Anm.), 1914 und **64**, 634, 1921.

1) Dieses Minimum tritt bei den Messungen von R. Minkowski und H. Sponer in dem unerklärt gebliebenen Knick (Zeitschr. f. Phys. **15**, 403 bis 406, 1923), bei Argon sehr verwischt, bei Krypton deutlich auf; aus der Deutung mit Hilfe dieser Arbeit und der Xenonkurve der eben genannten Verf. ergibt sich der Analogieschluß, daß auch Xenon ein Wirkungsquerschnittsminimum zwischen 1 und 1,5 Volt besitzt.

emission"[1]). Eine Verschiebung des G. V. K.-Paares längs der Voltachse durch Ändern des elektrischen Feldes zwischen L und Q erlaubt, die Größe beider Effekte qualitativ abzuschätzen; denn nur der Wirkungsquerschnittseinfluß ist gegen eine solche Verschiebung invariant. Er überwiegt bei weitem und bedingt das Minimum jeder der beiden Wirkungsquerschnittskurven.

Fig. 6 stellt die Wirkungsquerschnittskurven von Wasserstoff und Neon dar; beide zeigen ein Kleinerwerden des Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Geschwindigkeit. Daß auch Wasserstoff eine große Durchlässigkeit für ganz langsame Elektronen zeigt, läßt im Verein mit der CH_4-Kurve von R. B. Brode erkennen, daß das von C. Ramsauer zuerst entdeckte anomale Verhalten der Gase nicht auf Edelgase beschränkt ist.

Als Ergebnis sei zusammengefaßt: Die Wirkungsquerschnittsfunktionen von Argon und Krypton zeigen ein Minimum bei 0,7 bzw. 1,1 Volt, diejenigen von Neon und Wasserstoff einen Abfall bis zu einigen Zehntel Volt mit abnehmender Geschwindigkeit.

Diskussion.

Herr Smekal: Ich glaube, daß die Einsteinsche Interferenztheorie für Korpuskularstrahlen ein derartiges Minimum liefern würde, wie es der Herr Vortragende gefunden hat.

Herr Rusch: Die Anwendung der De-Broglie-Einsteinschen Hypothese zur Erklärung der Ramsauerschen Wirkungsquerschnittsanomalien ist von W. Elsasser[2]) angedeutet worden; sie gibt als erste Theorie den Gang der Wirkungsquerschnittsmaxima von A, Kr und Xe mit der Voltgeschwindigkeit richtig wieder, wenngleich sich gegen die Übertragung der Mieschen Theorie auf inhomogene Einzelteilchen starke Bedenken erheben lassen. Ein Absorptionsminimum nach (vom Maximum aus) kleineren Geschwindigkeiten würde nach den Mieschen Kurven nicht zu erwarten sein, hingegen ein Minimum nach größeren Geschwindigkeiten hin, das jedoch nicht beobachtet ist. — Eine andere Darstellung der Wirkungsquerschnittsfunktion mit Hilfe der Interferenztheorie für Korpuskularstrahlen ist mir nicht bekannt. — Die Theorie von F. Hund[3]) läßt die Möglichkeit der Deutung des von mir beobachteten Minimums zu.

1) Zu einer quantitativen Trennung beider Effekte muß die hier angewandte Lochkugelmethode nach Art der von C. Ramsauer benutzten Differenzmethode durch Hintereinanderschaltung zweier Lochkugeln erweitert werden.
2) Naturwiss. 33, 711, 1925.
3) Zeitschr. f. Phys. 13, 241, 1923.

Otto Klemperer (Kiel), Über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien.

Mit Glühkathode und Hochspannungsakkumulatorenbatterie wurden homogene Kathodenstrahlen von etwa $4 - 6{,}5 \cdot 10^9$ cm sec Geschwindigkeit erzeugt. Diese durchquerten Metallfolien wurden durch ein Magnetfeld abgelenkt und trafen dann auf eine photographische Platte. An so erhaltenen Photographien bemerkt man, daß der ursprünglich ganz homogene Kathodenstrahl nach dem Durchgang durch die Folie eine kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung aufweist, deren Breite mit der durchquerten Foliendicke sowie mit dem spez. Gewicht der Folie wächst, dagegen mit wachsender Primärgeschwindigkeit sehr schnell abnimmt.

Die Photographien sind mit Schumannplatten erhalten worden, die Expositionszeit betrug nur etwa eine Minute, obwohl die „Dispersion" des Apparats sehr groß war. An den Kurven, die durch Ausphotometrierung der Photographien erhalten wurden, wird gezeigt, daß die häufigste Geschwindigkeit v_m eine von J. J. Thomson und später von Bohr theoretisch aufgestellte Beziehung $v_0^4 - v_m^4 = ax$ in großer Annäherung befriedigt, wo v_0 die Primärgeschwindigkeit, x die Foliendicke und a eine Konstante bedeutet. Die Messungen scheinen auf ein geringes Wachsen von a mit v hinzudeuten. In dem untersuchten Bereich wird für a der Mittelwert $6{,}4 \cdot 10^{42}$ C. G. S. für Aluminium, $19 \cdot 10^{42}$ für Nickel gefunden.

Die Arbeit, wurde auf Anregung von Herrn Professor Wagner im Würzburger physikal. Institut ausgeführt; sie erscheint ausführlich in der Zeitschrift für Physik.

Diskussion.

Herr Bothe: 1. Es dürfte etwas schwierig sein, aus diesen Versuchen die wahre Geschwindigkeitsverteilung der gebremsten Kathodenstrahlen abzuleiten, da sowohl die Dispersion der Apparatur als auch die Empfindlichkeit der Platte von der Geschwindigkeit abhängt. Soweit mir bekannt, ist früher die Verteilungsbreite etwas geringer gefunden worden.

2. Wie stimmt der vom Vortragenden gefundene Wert der Konstanten a mit dem von Whiddington angegebenen überein?

Herr Klemperer: Über die Schwärzung der Schumannplatte als Funktion der Kathodenstrahlgeschwindigkeit sind nur einige rohe Versuche gemacht worden, die bisher noch nicht zum endgültigen Ergebnis führten. Es sind deshalb zunächst noch keinerlei Korrektionen

an den aufgenommenen Kurven angebracht worden, und die Kurven geben also nur näherungsweise das Bild der wahren Geschwindigkeitsverteilung wieder. Da aber die Maxima ziemlich scharf sind, wird die ihnen entsprechende Geschwindigkeit von der wirklichen häufigsten Geschwindigkeit wenig abweichen.

Whiddington fand für Aluminium

$$a = 7{,}4 \cdot 10^{42}.$$

George Jaffé (Leipzig), Über den Gleichverteilungssatz.

Der Gleichverteilungssatz gilt wohl noch immer als eine der wichtigsten Folgerungen der klassischen statistischen Mechanik, obgleich durch kritische Untersuchungen, namentlich von Ehrenfest, schon lange klargestellt ist, daß seine Gültigkeit auf unbewiesenen Annahmen beruht. Der Beweis des Gleichverteilungssatzes ist nämlich nur für quasiergodische Systeme geführt, d. h. für solche Systeme, von denen vorausgesetzt wird, daß sie jeder Bewegungsphase beliebig nahe kommen, die mit dem gegebenen Werte der Energie verträglich ist.

Das Wesentliche an dieser Voraussetzung ist, daß sie nur die Konstanz der Energie berücksichtigt und von der möglichen Existenz anderer Bewegungsinvarianten ganz absieht. Ich möchte nun im folgenden den Standpunkt vertreten, daß eine solche Bevorzugung des Energieintegrals unzulässig ist, und ich werde an Beispielen zeigen, daß mit Berücksichtigung weiterer Bewegungsintegrale die Allgemeingültigkeit des Gleichverteilungssatzes verloren geht[1]).

Ich beginne mit einem ganz einfachen System, das nur aus zwei Massen besteht: einem einzelnen Atom m_1 in einer starren, geschlossenen Hülle m_2. Das Atom will ich mir als sehr kleine ideal elastische Kugel denken, und die Hülle soll eine unregelmäßige Gestalt haben, so daß — bei gegebenen Anfangsgeschwindigkeiten — eine unübersehbar komplizierte Bewegung entsteht. Um der Einfachheit halber nur translative Bewegungen betrachten zu müssen, will ich weiter annehmen, daß die Hülle durch irgendwelche äußere Vorrichtungen verhindert ist, Rotationen auszuführen, dagegen sich in den drei Koordinatenrichtungen frei bewegen kann.

Wollte man nun annehmen, daß das betrachtete System quasiergodisch ist — ich will statt dessen sagen: eine Ergode erster Stufe ist —, so würde aus dieser Annahme die Gleichheit des zeitlichen Mittelwerts der lebendigen Kraft für die beiden Massen folgen; das System kann aber keine Ergode erster Stufe sein, weil nach den dynamischen Voraussetzungen auch die Schwerpunktsintegrale konstant sein müssen. Es liegt daher nahe, die Annahme zu machen, daß das System jeder Phase beliebig nahekommt, die mit dem Energie- und den drei Schwerpunktsintegralen vereinbar ist; ein solches System möchte ich nach der Zahl der berücksichtigten Invarianten eine Ergode vierter Stufe nennen. Macht man nun diese Annahme, so läßt sich beweisen, daß die zeitlichen Mittelwerte der lebendigen Kraft relativ zum Schwerpunkt für m_1 und m_2 im umgekehrten Verhältnis der Massen stehen[1]).

Wir haben also in dem betrachteten Modell ein System vor uns, in dem der Gleichverteilungssatz bestimmt nicht gilt. Nun wird man vielleicht einwenden können, daß ein solches System aus nur zwei Massen, trotz der unregelmäßigen Gestalt der Hülle, nicht den Grad von Kompliziertheit besitzt, der die Zulässigkeit der Quasiergodenhypothese wahrscheinlich erscheinen läßt, und wird diese Hypothese auf Systeme beschränken wollen, die aus sehr zahlreichen Einzelmassen bestehen.

Die eben gezeigte prinzipielle Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale bleibt aber bestehen, wenn das eine Atom m_1 durch ein verdünntes Gas ersetzt wird, das aus sehr vielen $(n-1)$ kleinen elastischen Kugeln m_i $(i = 1, 2, \ldots . n-1)$ in der Hülle m_n besteht.

Wollte man die unzulässige Annahme machen, daß das System jeder Phase beliebig nahe kommt, die mit dem Gesamtbetrage der kinetischen Energie E vereinbar ist, so würde sich für den zeitlichen Mittelwert der lebendigen Kraft irgendeiner Geschwindigkeitskomponente der Gleichverteilungswert

$$\frac{E}{3n} \tag{1}$$

ergeben. Behandelt man aber das System als Ergode vierter Stufe, so ergibt sich in vollständiger Strenge für die mittlere lebendige Kraft einer der drei Geschwindigkeitskomponenten der i-ten Masse relativ zum Schwerpunkt

$$\frac{n}{n-1}\,\frac{M-m_i}{M}\,\frac{E}{3n}, \tag{2}$$

$i = 1, 2, \ldots . n$, wo unter $M = \sum_1^n m_i$ die Gesamtmasse des Systems verstanden ist[2]).

1) Die Rechnungen, auf die sich die folgenden Ausführungen stützen, sind in zwei Arbeiten in den Annalen der Physik enthalten: G. Jaffé (I), Ann. d. Phys. 74, 628, 1924 u. (II), Ann. d. Phys. 76, 680, 1925. Auf diese Arbeiten wird im Text mit I bzw. II und folgender Seitenzahl verwiesen.

1) Dieses Resultat folgt aus Formel (17) von I, 688.
2) Auch dieses Ergebnis folgt aus I, Formel (17).

Bei Berücksichtigung der Schwerpunktsinvarianten gilt also der Gleichverteilungssatz nur als Grenzgesetz für den Fall, daß n sehr groß und außerdem jede der Massen m_i (einschließlich der Hülle) sehr klein gegen die Gesamtmasse ist. Die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes hört aber auf für jede Einzelmasse, die mit der Gesamtmasse vergleichbar ist. Denke ich mir insbesondere eine Einzelmasse m_i ausgezeichnet und lasse ihre Masse von kleinen Werten ($m_i \ll M$) an zunehmen, bis sie groß gegen die Summe aller anderen Massen geworden ist, so sinkt ihre mittlere lebendige Kraft vom Gleichverteilungswert bis auf Null herab.

Das bisher betrachtete Beispiel scheint mir aus doppeltem Grunde beachtenswert, einmal weil sich die Rechnungen in voller Strenge durchführen lassen, sodann weil es prinzipiell die Abhängigkeit des Gleichverteilungssatzes von der Ergodenhypothese (erster Stufe) zeigt. Wichtiger für den Vergleich mit der Erfahrung ist ein Modell, das sich ergibt, wenn man in dem bisherigen System einige der Atome durch Oszillatoren ersetzt, d. h. wenn man annimmt, daß die m_i zum Teil durch elastische Kräfte an Ruhelagen gebunden sind, die im Raume festliegen. Wird dieses System als Ergode erster Stufe behandelt, so ergibt sich in bekannter Weise Gleichverteilung der Energie; die übliche statistische Mechanik kennt also nur zwei Möglichkeiten: entweder die gebundenen Atome haben überhaupt Bewegungsfreiheit, dann nehmen sie — ohne Rücksicht auf die Festigkeit der Bindung — an der Gleichverteilung teil, oder sie sind absolut starr und nehmen gar keine Energie auf. Diese Folgerung widerspricht nicht nur der Erfahrung, sondern auch der logischen Forderung, daß der starre Körper den stetigen Grenzfall des elastisch deformierbaren darstellen soll. (Man vgl. [I], S. 629 f.).

Schon die bisherigen Betrachtungen lassen vermuten, daß in Wirklichkeit das Verhalten ein anderes sein wird. Um das klar zu machen, denke ich mir vorübergehend, daß nur ein einziger Oszillator im Felde vieler freien Atome vorhanden sei; seine Masse m_i sei klein gegen die Gesamtmasse und er habe die Eigenfrequenz ν. Wächst jetzt ν von sehr kleinen zu sehr großen Werten, so ist zu vermuten, daß sich der Oszillator beim Stoß mit freien Atomen wie ein Atom verhält, dessen Masse unbegrenzt zunimmt, und danach wäre aus Analogie mit dem zuletzt gebrachten Beispiel zu erwarten, daß die mittlere lebendige Kraft des Oszillators vom Äquipartionswert auf Null abnimmt.

Es handelt sich nun darum, diesen einfachen physikalischen Gedanken mathematisch zu fassen. Der Weg ist durch die bisherigen Betrachtungen vorgeschrieben: das betrachtete dynamische System ist durch sein Energieintegral noch nicht hinreichend charakterisiert, es müssen vielmehr diejenigen Bewegungsintegrale aufgesucht werden, die den Einfluß der elastischen Bindung auf den Stoß zwischen einem freien und einem gebundenen Atom zum Ausdruck bringen. Diese Aufgabe läßt sich leider aus mathematischen Schwierigkeiten nicht mehr in aller Strenge lösen; immerhin läßt sich die Rechnung soweit durchführen, daß der erwartete Einfluß klar zutage tritt.

Dafür ist es erforderlich, die Stoßdauer τ einzuführen; dieser Begriff läßt sich ebensowenig wie der analoge Begriff „Wirkungssphäre" scharf definieren, spielt aber für die hier obwaltenden Verhältnisse eine entscheidende Rolle. Solange τ klein gegen die Schwingungsdauer $T = \frac{2\pi}{\nu}$ ist, verhält sich der Oszillator beim Stoß wie ein freies Atom; ist dagegen T klein gegen τ, so verhält sich der Oszillator wie ein starr gebundenes Atom, und dazwischen erfolgt der stetige Übergang. In der Tat läßt sich aus den Bewegungsgleichungen folgern, daß sich der Oszillator von der Masse m_1 beim Stoß wie ein freies Atom von der Masse $m_1\,\chi(\nu\tau)$ verhält, wo $\chi(z)$ eine Funktion ihres Arguments ist, die für kleine z den Wert 1 annimmt und mit z über alle Grenzen wächst[1]).

Mit der scheinbaren Masse $m_1\chi(\nu\tau)$ geht der Oszillator in den Schwerpunktssatz ein, und die so gewonnenen Invarianten sind bei der Aufstellung des statistischen Gesetzes zu berücksichtigen. Die Rechnungen lassen sich zwar nicht mit der gleichen Strenge durchführen, wie bei freien Atomen, ergeben aber unzweideutig den Nachweis, daß der mittlere Energieinhalt von Oszillatoren, die sich im Felde freier Atome befinden, mit wachsendem $\nu\tau$ gegen Null abnimmt. (Man vgl. [I] S. 654 und [II] S. 707.)

Über den Verlauf des Abfalls würden sich erst dann nähere Angaben machen lassen, wenn erstens das Gesetz der beim Stoß wirksamen Kräfte bekannt wäre, und wenn sich der Stoßvorgang mathematisch streng behandeln ließe. Ich will hier nur soviel erwähnen, daß sich der Grenzfall $\nu\tau \gg 1$ (sehr starre Bindung) behandeln läßt, wenn man die An-

1) Man vgl. dazu (I), S. 648 ff. Der Beweis ist dort allerdings nur für zentrale Stöße geführt; dieselbe Rechenmethode läßt sich aber auch auf beliebige Stöße und nicht-lineare Oszillatoren ausdehnen.

nahme macht, daß die beim Stoß wirksamen abstoßenden Kräfte umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstandes sind. Wie ich an anderer Stelle zeigen werde, gelangt man dann zu dem gleichen Ergebnis, das sich auch aus der Planckschen Formel für diesen Grenzfall ergibt. Beim Übergang zur Strahlungsformel (I, S. 659) ergibt sich also dann das Wiensche Strahlungsgesetz, wie es sein muß.

Zusammenfassend glaube ich sagen zu können, daß die klassische statistische Mechanik einen sehr viel allgemeineren Rahmen darstellt, als im allgemeinen angenommen wird. Man hat sich bisher fast ausschließlich mit einem Sonderkapitel dieser allgemeinen Disziplin beschäftigt, das ich „Statistische Mechanik des Energieintegrals" nennen möchte. Nimmt man die von mir befürwortete Erweiterung vor, die übrigens schon von Boltzmann und Maxwell vorgesehen war, so scheint es durchaus möglich, den empirisch festgestellten Abweichungen von der Gleichverteilung gerecht zu werden.

Diskussion.

Herr Smekal: Vor allem möchte ich hervorheben, daß man sich der „Ergoden höherer Stufe", wenngleich unter anderer Bezeichnung, auch in der neueren Literatur stets mit dem vollen Bewußtsein ihrer Notwendigkeit bedient hat, z. B. bei H. A. Lorentz, P. Hertz oder bei mir; die von Herrn Jaffé namhaft gemachten Abweichungen vom Gleichverteilungssatz sind dabei für die wirklichen Anwendungen stets als unerheblich bezeichnet worden, obgleich sie natürlich prinzipiell immer vorhanden sind. Was die Behandlung der Wechselwirkungen zwischen freien Atomen und Oszillatoren anbetrifft, so findet sie sich in, wie ich glaube, wesentlich allgemeinerer Form bereits 1912 bei H. Poincaré (Journ. de phys. [V] **3**, 5, 1912). Poincaré hat nicht bloß eine allgemeine Wechselwirkungsinvariante aufgestellt, sondern auch versucht, sie auf Grund experimenteller Tatsachen (Plancksches Strahlungsgesetz) näher zu ermitteln. Sein Ergebnis ist, daß eine mechanische Invariante nicht besteht, daß man vielmehr eindeutig zu den Ansätzen der I. Planckschen Quantentheorie geführt wird. — Bezüglich einer ferneren Anwendung „quasiergodischer" Systeme beliebiger Stufe in der Statistik schließlich muß hervorgehoben werden, daß sie nach einer neueren Untersuchung von T. M. Cherry auf entscheidende analytische Schwierigkeiten stößt. Nach Cherry kommen im Wiederkehrbereich von dynamischen Bahnkurven, welche bei s Freiheitsgraden einen mindestens $(s+1)$-dimensionalen Bereich im Phasenraum überall dicht erfüllen, Singularitäten vor, welche z. B. eine Berechnung konvergenter Zeitmittelwerte ausschließen.

Herr Jaffé: Wie ich in einer bereits publizierten Arbeit hervorgehoben habe, geht die Methode der „Ergoden höherer Stufe" auf Boltzmann selbst zurück, und ist Maxwell der erste gewesen, der die Abweichungen vom Gleichverteilungssatz bei Berücksichtigung der Schwerpunkts- und Flächensätze berechnet hat. Dagegen habe ich, im Gegensatz zu Maxwell und den von Herrn Smekal genannten Autoren nachgewiesen, daß die Abweichungen von der Ergode erster Stufe durchaus wesentlich sind, weil sie unter anderem dem Stoßzahlansatz widersprechen und damit dem H-Theorem das Fundament entziehen. — Die Berührung meiner Überlegungen mit der Poincaréschen Arbeit liegt nur in der Problemstellung. Denn Poincaré ändert die mechanischen Gesetze des Stoßes ab und behält die Ergode erster Stufe bei, während ich umgekehrt die klassische Mechanik beibehalte und Ergoden höherer Stufe (oder als ihren angenäherten Ausdruck: Paaransätze) betrachte. Bei dieser Verschiedenheit der Grundannahmen ist weder irgend ein Teil meiner Untersuchung in der Poincaréschen enthalten, noch sagen die Ergebnisse der letzteren etwas gegen die meinigen aus. — Die Arbeit von Cherry ist mir nicht bekannt. Vielleicht kann ich im Zusammenhang mit den Schwierigkeiten, die sich aus ihr zu ergeben scheinen, erwähnen, daß auch aus meinen Untersuchungen hervorgeht, daß unter Umständen die Ergodenmethode zu unzulässigen Resultaten führt. (Ann. d. Phys. [IV] **76**, 702, 707, 1925.)

Herr Sommerfeld: Die methodisch sehr lehrreichen und überzeugenden Überlegungen dürfen uns meiner Meinung nach nicht veranlassen anzunehmen, daß die Quanten hierdurch jemals überflüssig werden könnten. Das vom Herrn Vortragenden benutzte Stoßgesetz scheint jedenfalls nicht eine naturgemäße Grundlage zur Erklärung des universellen h zu geben.

Herr Jaffé: Ich möchte betonen, daß ich hier lediglich dynamische Beispiele für die Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes habe geben wollen.

Herr Herzfeld: Ich möchte zu dem Vortrag eine Bemerkung vom thermodynamischen Standpunkt machen. Man kann, glaube ich, die interessanten Resultate des Herrn Vortragenden so ausdrücken, daß sich bei bestimmten vorgeschriebenen Wechselwirkungen das thermodynamische Gleichgewicht nicht einstellt, sondern nur ein stationärer Zustand, der von der speziellen Art der Wechselwirkung abhängt und sich

ändert, wenn man eine neue Wechselwirkung, einen neuen Weg des Ausgleichs zufügt. Daß in einer gedachten Welt, in der die klassischen Gesetze gelten würden, ein von der Art der Wechselwirkung unabhängiges thermodynamisches Gleichgewicht gilt, zeigt, daß in Wirklichkeit viele verschiedene Wechselwirkungen existieren, bzw. daß das System so kompliziert ist, daß praktisch nur sehr wenig Integrale außer dem Energieintegrale auftreten.

Herr Jaffé: Die Unterscheidung von „stationärem Zustand" und „thermodynamischem Gleichgewicht" scheint mir bedenklich und im übrigen auch unnötig, wenn man das wahre (unbekannte) Wechselwirkungsgesetz als allgemein gültig ansieht.

L. Szilard (Berlin), Über selektive Zerstreuung von Röntgenstrahlen. (Nach Versuchen gemeinsam mit H. Mark. Gekürzt mitgeteilt, da die Arbeit inzwischen ausführlich in der Zeitschrift für Physik **33**, 788, 1925 erschienen ist.)

Als erster hat wohl G. Mie vor einiger Zeit auf die Möglichkeit einer selektiven Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallen hingewiesen. Er glaubte auch experimentell finden zu können, daß z. B. ein Wismutkristall jene Strahlung, deren Wellenlänge mit der charakteristischen Strahlung des Wismuts übereinstimmt, besonders stark reflektiert, hat sich jedoch bald davon überzeugt, daß dieser Effekt durch Nebenumstände vorgetäuscht worden war.

Wir haben nun einen Weg eingeschlagen, der solche selektiven Effekte recht sicher nachzuweisen gestatten würde, indem wir die Reflexion von Röntgenstrahlen an der (111)-Ebene eines Rubidiumbromidkristalles untersuchten. Rubidium und Brom stehen im periodischen System nahe beisammen und zerstreuen Röntgenstrahlen im allgemeinen gleich stark. Im Rubidiumbromidkristall sind die (111)-Ebenen abwechselnd mit Rubidiumionen und Bromionen belegt; diese Ebenen wirken bei der Reflexion in erster Ordnung gegeneinander und für Wellenlängen, welche von beiden Ionen in gleicher Weise zerstreut werden, wird daher diese Reflexion vollkommen ausgelöscht. Wir haben uns durch Versuche vergewissert, daß für Kupfer- und Eisen-K-Strahlung die fragliche Reflexion auch bei sehr langer Belichtung nicht auftritt. Würde nun für irgendeine Strahlung, etwa für die charakteristische Strahlung des Broms, das Bromion im Rubidiumbromidkristall selektiv zerstreuen, dann müßte für diese Strahlung die sonst ausgelöschte Reflexion erscheinen.

Zunächst haben wir nun einen Rubidiumbromidkristall mit Brom-$K\alpha$-Strahlung belichtet und gefunden, daß die Reflexion nicht auftritt, woraus hervorgeht, daß die charakteristische Strahlung durch das betreffende Atom nicht selektiv zerstreut wird, was auch theoretisch schwer zu verstehen gewesen wäre.

Dann haben wir aber den Kristall mit $SrK\alpha$-Strahlung belichtet, deren Wellenlänge in dem schmalen Wellenlängenbereich zwischen den Absorptionskanten von Brom und Rubidium liegt. Für diese Strahlung, welche wohl vom Brom, nicht aber vom Rubidium selektiv absorbiert wird, ist nun die sonst ausgelöschte Reflexion aufgetreten. Diese Strahlung wird also offenbar vom Brom selektiv zerstreut.

Um dies zu verstehen, kann man sich im Einklang mit der klassischen Theorie vorstellen, daß durch die vom Röntgenlicht getroffenen Atome eine mit dem Primärlicht kohärente sekundäre Kugelwelle emittiert wird. Diese Kugelwelle soll durch Interferenz mit der Primärwelle die Absorption bewirken und zugleich das seitlich zerstreute (abgebeugte) Röntgenlicht repräsentieren. Eine selektive Absorption entspricht dann einer vergrößerten Amplitude bzw. einer veränderten Phase der Kugelwelle, was sich dann auch im abgebeugten Licht bemerkbar machen muß und bei dem Versuch am Rubidiumbromidkristall das Auftreten der sonst ausgelöschten Reflexion hervorrufen muß.

Der Zusammenhang zwischen Absorption und Zerstreuung, welcher sich hier äußert, ist vom quantentheoretischen Standpunkt aus noch schwerer zu verstehen als im Falle der Absorption und Zerstreuung der Resonanzlinie 2536 des Quecksilbers. Der Unterschied liegt darin, daß im Falle der Resonanzlinie des Quecksilbers die absorbierte Frequenz und die durch Elektronensprung emittierte Frequenz identisch sind, während im vorliegenden Falle das Bromatom die $SrK\alpha$-Strahlung absorbiert und durch Elektronensprung ganz andere Wellenlängen, nämlich die charakteristischen Brom-K-Strahlungen emittiert.

Diskussion.

Herr Joos: Die Schwierigkeiten sind bei der optischen Resonanz nicht minder groß. Denn die Erscheinung, bei der sicher eine Phasenbeziehung zur einfallenden Welle besteht, die reguläre Reflexion am Quecksilberdampf, ist eine Folge der anomalen Dispersion und ist von dem Gebiet der eigentlichen Resonanz durch ein Dichteintervall getrennt, bei dem jede Resonanz durch Stöße zweiter Art vernichtet wird.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die photographische Spektralphotometrie.

Von H. B. Dorgelo.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Die in den letzten Jahren gefundenen Gesetzmäßigkeiten der relativen Intensitäten der Komponenten mehrfacher Spektrallinien haben die Wichtigkeit der quantitativen photographischen Spektralphotometrie am deutlichsten gezeigt. Während die früheren Angaben der Intensitäten der Spektrallinien durch die Spektroskopiker, wie wir sie in den Tabellen und Handbüchern finden, nur auf Schätzungen beruhen, ohne daß auf etwaige Empfindlichkeit der Platte für verschiedene Wellenlängen und dergleichen Rücksicht genommen war, ist es jetzt möglich, nicht nur das Intensitätsverhältnis benachbarter Spektrallinien zu messen mit einer Unsicherheit von nur wenigen Prozenten, sondern auch die Energieverteilung in größeren Spektralgebieten zu untersuchen.

Im folgenden wollen wir eine Übersicht darüber geben, wie sich das photographisch-photometrische Meßverfahren in den letzten Jahren entwickelt hat, wie die Methoden vervollkommnet und erweitert worden sind, um danach eine Zusammenfassung der Resultate darzustellen, welche mit diesen Methoden erreicht worden sind.

Erstens werden wir eine kurze Übersicht geben über die Eigenschaften der photographischen Platte. Zweitens besprechen wir die Methoden zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von Spektrallinien gleicher oder beinahe gleicher Wellenlängen. Wir werden diese Methode als die „Methode A“ bezeichnen. Drittens werden wir die Methode zur Messung des Intensitätsverhältnisses heterochromer Spektrallinien beschreiben, bezeichnet als „Methode B“. Viertens geben wir eine Übersicht über die bisher erhaltenen Resultate. Am Schluß folgen noch einige Bemerkungen über photographische Intensitätsmessungen im Gebiete der Röntgenstrahlen.

I. Die Schwärzungsgesetze photographischer Platten.

Wenn eine photographische Platte gleichmäßig belichtet, darauf entwickelt und fixiert ist, zeigt sie eine Schwärzung, abhängig von der Art der Platte, von der Intensität und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, von der Expositionszeit und von der Art und Zeit der Entwicklung und auch noch davon, ob die Belichtung kontinuierlich oder intermittierend war. Die Gesetze, welche die Schwärzung einer photographischen Platte beherrschen, sind insbesondere für den Physiker, der die Intensitäten verschiedener Strahlungen vergleichen will, von außerordentlichem Interesse.

Um die Schwärzung einer Platte zu definieren, wird meistens benutzt die absorbierende Wirkung der geschwärzten Schicht, ausgeübt

auf ein einfallendes Strahlenbündel. F. Hurter und V. C. Driffield (1) nennen den Bruch $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassen. Licht}}$ die Undurchlässigkeit der Platte. Den Briggschen Logarithmus dieses Bruches nennen sie die „Schwärzung" (englisch: density).

Wir geben eine etwas abweichende, dem Meßverfahren sich mehr anschließende Definition der Schwärzung und definieren die Schwärzung S eines gleichmäßig geschwärzten Teils einer photographischen Platte als den Briggschen Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wo i_0 die Intensität des Strahlenbündels angibt, welches durch einen nicht geschwärzten Teil der Platte, und i die Intensität desselben Strahlenbündels, nachdem es durch den geschwärzten Teil der Platte gegangen ist.

Für die Schwärzung S schreiben wir also:

$$S = \log \frac{i_0}{i}.$$

Bei der Messung der Schwärzung verschiedener Teile einer photographischen Platte ist darauf zu achten, daß die photographische Schicht das Licht nicht nur absorbiert, sondern auch zerstreut. Wenn ein paralleles Strahlenbündel durch solch eine Platte geht, wird ein Teil des Lichtes absorbiert, ein Teil geht als paralleles Strahlenbündel weiter und ein Teil wird in alle Richtungen zerstreut. Das Resultat der Schwärzungsmessung wird also davon abhängig sein, wieviel des durch die Platte zerstreuten Lichtes durch die hinter der Platte stehende Linse aufgefangen wird. Um vergleichbare Resultate zu bekommen, ist also darauf zu achten, daß bei der Messung der Schwärzung verschiedener Teile einer photographischen Platte (und dies gilt für alle trüben Medien) der Strahlengang des Bündels und die Stelle der Platte nicht geändert wird. Bei den üblichen Meßapparaten für Schwärzungen ist diese Bedingung erfüllt. Deumens (2) hat gezeigt, daß die Schwärzung abhängig ist von der Farbe des Lichtbündels, mit dem die Schwärzung gemessen wird. Das Resultat von Deumens, wie wichtig auch für das Studium der photographischen Platte, ist jedoch für die praktische Photometrie von weniger Bedeutung, weil man ja stets mit derselben Lichtquelle arbeiten kann.

Die Schwärzung einer photographischen Platte in Abhängigkeit von der Intensität des auffallenden Lichtes und von der Art und Dauer der Entwicklung (3) (3a) ist eingehend untersucht worden.

Die Schwärzung einer photographischen Platte als Funktion von Intensität und Belichtungszeit des einfallenden Lichtes.

Fig. 1 gibt eine Kurve, welche die Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Intensität des einfallenden Lichtes angibt, bei gleicher Belichtungszeit.

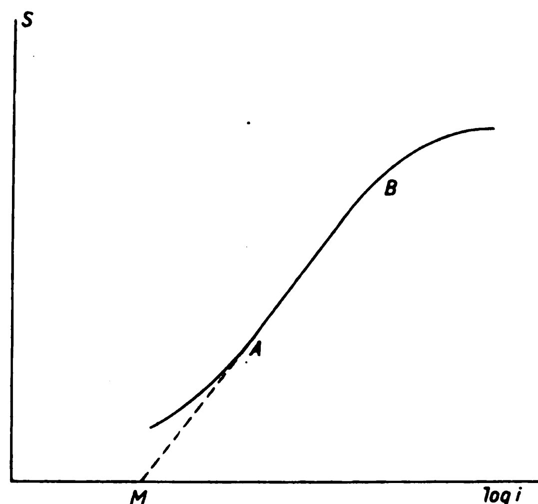


Fig. 1.

Diese Kurve steigt erst im Gebiet der sogenannten Unterbelichtung langsam, danach stärker und regelmäßig im Gebiet der normalen Belichtung, erreicht ein Maximum, so daß Erhöhung der Intensität keine größere Schwärzung S mehr gibt, um schließlich selbst wieder im Gebiet der sogenannten Solarisation abzufallen.

Die Länge des geraden Teils der Schwärzungskurve ist abhängig von der Plattenart.

Insofern man im Gebiete der normalen Belichtung bleibt, wird das Gesetz, das die Schwärzung als Funktion der Intensität i angibt, ausgedrückt durch die Relation:

$$S = a + \gamma \log i \qquad (1)$$

Der Koeffizient γ bestimmt die Neigung der Schwärzungskurve. Wenn die Neigung der Kurve gering ist, also γ klein, bedeutet dies, daß große Änderungen in der Intensität des auf die Platte gefallenen Lichtes nur kleine Änderungen in der Schwärzung verursachen. Die Kontrastwirkung der Platte ist dann gering. Im Gebiet der Unter- und Über-Belichtung ist der Koeffizient γ kleiner als im Gebiet der normalen Belichtung, ist die Kontrastwirkung also kleiner.

Der Koeffizient γ (bisweilen Kontrastfaktor genannt) ist abhängig von der Entwicklung und von der Plattenart. Wenn man die Ent-

wicklungszeit erhöht, wird die Neigung der Schwärzungskurve größer, der Koeffizient γ nimmt zu bis zu einem Grenzwert. Dieser Grenzwert kann für kontrastreiche Platten, bestrahlt mit Licht des sichtbaren Teils des Spektrums, zwischen 2 und 3 liegen. Für andere Platten ist der Wert bisweilen viel kleiner und von der Ordnung 1.

Für eine bestimmte Plattenart kann man den γ-Wert beeinflussen durch die Art der Entwicklung und durch die Entwicklungszeit.

Für genaue Intensitätsmessungen ist es im allgemeinen erwünscht, unter Umständen zu arbeiten, bei denen der Faktor γ so groß wie möglich wird.

Die Länge des geraden Teils der Schwärzungskurve ist abhängig von der Plattenart. Für die photographische Spektralphotometrie ist es erwünscht, mit solchen Platten zu arbeiten, deren gerader Teil der Schwärzungskurve so lang wie möglich ist, weil man zur Messung des Intensitätsverhältnisses verschiedener Spektrallinien vorzugsweise den mittleren Teil der Schwärzungskurve benutzt, da für diesen Teil der Kurve die einfache Beziehung (1) zwischen S und i besteht.

Meistens variieren die Intensitäten im normalen Belichtungsgebiet im Verhältnis von 1:10 bis 1:20 (bisweilen bekommt man eine gerade Linie, bei Intensitäten variierend zwischen 1 und 100). Will man Intensitäten vergleichen mit größeren Unterschieden, als durch diese Verhältnisse angegeben, so muß man entweder die Form der Schwärzungskurve, auch im nicht geraden Teil so gut wie möglich bestimmen oder die Belichtungszeit t variieren.

Die Methode zur genauen Festlegung der Form der Schwärzungskurve wird in Abschnitt II besprochen werden.

Für die zweite Methode ist es nötig, die Beziehung zwischen verschiedenen Werten von i und t zu bestimmen, welche die gleiche Schwärzung hervorbringen.

Wie bekannt, hat das Reziprozitätsgesetz von Bunsen-Roscoe (4), nach dem gleiche Schwärzungen korrespondieren mit gleichem Produkte $i \times t$, nur sehr beschränkte Gültigkeit. Tatsächlich erreicht man mit einer Intensität i mit einer Expositionszeit $\frac{t}{a}$ eine größere Schwärzung, als wenn man mit der Intenstät $\frac{i}{a}$ während einer Zeit t belichtet (für $a > 1$). Ein exakteres Schwärzungsgesetz ist von Schwarzschild (5) ausgesprochen:

Die Schwärzung, verursacht durch eine Intensität i und eine Expositionszeit t, ist nicht eine Funktion des Produkts it, jedoch von it^p, (p ist dabei ein Exponent, charakteristisch für eine bestimmte Plattensorte). Gleiche Werte von it^p korrespondieren mit gleichen Schwärzungen. Für einige Platten ist p beinahe gleich 1, in diesem Fall ist das Reziprozitätsgesetz gültig. Im allgemeinen ist p kleiner als 1 und kann z. B. gleich 0,9 sein.

Hurter und Driffield haben gezeigt, daß in einem bestimmten Schwärzungsintervall folgende Beziehungen gültig sind:

$$S = \log(k_1 t^n) \text{ und } S = \log(k_2 i^m).$$

Durch Kombination dieser beiden Beziehungen folgt hieraus nach J. Stark (6) die allgemeine Formel:

$$S = \log(k i^m t^n).$$

Wenn man verschiedene Stellen einer Platte mit konstanten Intensitäten, doch mit variierender Expositionszeit belichtet, danach entwickelt, fixiert und die erhaltenen Schwärzungen bestimmt, kann man die Kurve konstruieren, welche die Beziehung angibt zwischen $\log t$ und der Schwärzung S. Solch eine Kurve wird in Fig. 2 wiedergegeben. Sie hat dieselbe Form wie die Kurve der Figur 1, welche die Beziehung zwischen $\log i$ und S angibt.

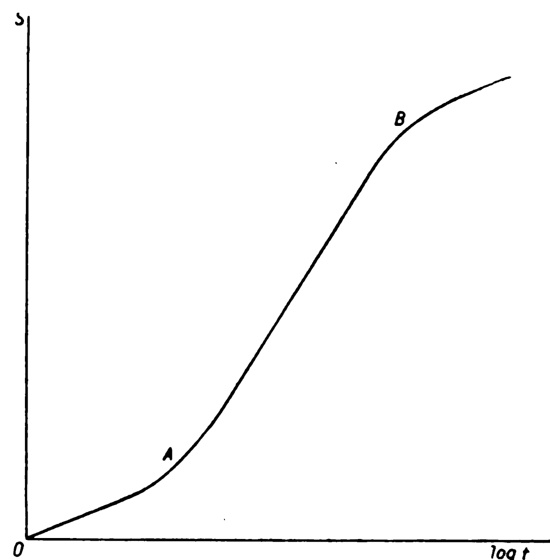


Fig. 2.

Der gerade Teil dieser Kurve wird charakterisiert durch die Formel $S = a' + \gamma' \log t$. Im allgemeinen ist γ' von γ verschieden. Wäre das Reziprozitätsgesetz gültig, so würden die beiden Kurven von Fig. 1 und Fig. 2 miteinander zur Deckung zu bringen sein, dann wäre $\gamma' = \gamma$. In dem Fall, daß das Schwarzschildsche Gesetz gültig ist, hat man $\gamma' = p\gamma$, so daß γ' im allgemeinen kleiner ist als γ.

A. J. H. Busé (7) fand, daß die Schwärzung durch Licht des sichtbaren Teils des Spektrums als Funktion der Expositionszeit durch die Formel

$$S = C \left(\log \frac{t}{\tau} + 1\right)$$

wiedergegeben werden kann[1]).

Eine photographisch-photometrische Messung unter Benutzung des Schwarzschildschen Satzes erfordert eine besondere p-Bestimmung auf derselben Platte, auf der die zu photometrierende Erscheinung aufgenommen ist.

E. Kron (8) schließt aus seinen Untersuchungen, daß bei großen Variationen der Lichtintensität das Schwarzschildsche Gesetz für keinen einzigen Schwärzungsgrad streng gültig ist.

Auch die Untersuchungen von J. A. Parkhurst (9), H. E. Ives (10) und L. A. Jones und E. Huse (10a) weisen auf Abweichungen des Schwarzschildschen Gesetzes hin.

Im folgenden Abschnitt wird ein photographisch-photometrisches Verfahren beschrieben, mit dem es möglich ist, die Intensität-Schwärzungskurve für große Intensitätsgebiete mit großer Genauigkeit festzulegen, wodurch es möglich ist, die Benutzung des Schwarzschildschen Gesetzes zu umgehen.

Auf die für die heterochrome photographische Photometrie so wichtige Beziehung zwischen Schwärzung und Wellenlänge wird im Abschnitt III eingegangen.

II. Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten solcher Liniengruppen, die nur einen kleinen Wellenlängenunterschied haben. (Methode A).

Das Prinzip des photographisch-photometrischen Meßverfahrens wurde schon von Hartmann (11) angegeben und beruht auf folgendem: Zwei Lichtintensitäten von gleicher (oder beinahe gleicher) Wellenlänge sind gleich, wenn sie in gleichen Zeiten auf derselben photographischen Platte dieselbe Schwärzung hervorrufen.

Die vielfach benutzte, von P. P. Koch (12;[2]) herrührende Methode bestand darin, daß man die zu untersuchende Erscheinung, z. B. einige benachbarte Spektrallinien, mit einer bestimmten, möglichst günstigen Expositionszeit photographierte. Mit derselben Expositionszeit und demselben Strahlengang nimmt man dann auf derselben Platte eine Reihe von Intensitätsmarken bekannten Intensitätsverhältnisses auf, mit Licht derselben Wellenlänge wie das der zu untersuchenden Linie.

Nachdem die Platte entwickelt, fixiert, gewaschen und getrocknet ist, wurde die Schwärzung der Intensitätsmarken mit Hilfe eines Photometers bestimmt. Die Marken liefern also die für die betreffende Platte gültige Beziehung zwischen der auf die Platte aufgefallenen Intensität und der dadurch hervorgerufenen Schwärzung. Diese Beziehung wird graphisch dargestellt und gibt also die Intensitäts-Schwärzungskurve. Mit Hilfe dieser Intensitäts-Schwärzungskurve und der mit demselben Photometer gemessenen Schwärzungen der zu untersuchenden Linien ist die relative Intensität der Linien zu den Intensitätsmarken zu messen und damit auch die relative Intensität der Linien selbst.

Diese Methode hat den Nachteil, daß das Anfertigen der Reihen von Intensitätsmarken sehr zeitraubend ist, insbesondere, wenn die Expositionszeit für die zu untersuchenden Spektrallinien groß ist. Außerdem ist diese Methode nicht einwandfrei, wenn man das Intensitätsverhältnis von Linien einer intermittierenden Lichtquelle untersuchen will, wegen des auftretenden Intermittenzeffekts. Nach einer anderen Methode photographiert man die zu untersuchende Spektralliniengruppe mit einer bestimmten, möglichst günstigen Expositionszeit und nimmt sie dann mit derselben Belichtungszeit auf derselben Platte noch einige Male auf, doch in einem bekannten Maße geschwächt. Auch diese Methode ist sehr zeitraubend und erfordert eine konstante Lichtquelle.

Das Problem war also, eine einwandfreie Methode auszuarbeiten, welche gestattet, mit Hilfe einer einzigen Aufnahme sowohl die Intensitätsmarken als auch die zu untersuchenden Liniengruppen gleichzeitig zu bekommen. Alsdann ergeben sowohl das Intermittieren als auch die Inkonstanz der Lichtquelle keine Schwierigkeiten mehr. Die nachfolgende photographisch-spektralphotometrische Methode (13) hat die Lösung dieses Problems gegeben.

Eine Lichtquelle Li erleuchtet gleichmäßig eine Linse L_1, welche die Lichtquelle auf einem Diaphragma D abbildet. Bei Benutzung einer Kohlenbogenlampe (Fig. 3) kann man also das Licht der Kohle abschirmen. Eine Linse L_2 bildet eine Reihe von Rauchgläsern R, die das durch L_1 gegangene Licht in einem bekannten Maße schwächen, auf den Spalt Sp des be-

1) Für $t = 0$ ist nach dieser Formel $S = 0$. Die Kurve geht also durch den Nullpunkt des Koordinatensystems Zeit—Schwärzung. Nach Busé besteht also für die von ihm untersuchte Plattenart (Imperial) kein „Schwellenwert".

2) Jedem, der sich mit der photographischen Spektralphotometrie beschäftigen will, wird geraten, erst den Artikel von P. P. Koch in Band 30 der Ann. d. Phys. (1909) zu lesen, worin viele nützliche Winke zu finden sind.

nutzten Spektrographen scharf ab. Durch passende Wahl der Linsen kann man es so einrichten, daß die Linse L_2 gleichzeitig das Diaphragma D auf der Kollimatorlinse des Spektrographen abbildet, so daß kein Lichtverlust im Spektrographen stattfindet. Statt Rauchgläser sind vielfach auch Teile von gleichmäßig geschwärzten photographischen Platten benutzt worden. Jedoch ist hier wegen der Streuung des Lichtes mit der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Strahlungsgang zu rechnen (14). Mit dieser Anordnung wird der Spalt des Spektrographen sozusagen in verschiedene Teile geteilt, welche mit verschiedenen Intensitäten belichtet werden. Auf diese Weise

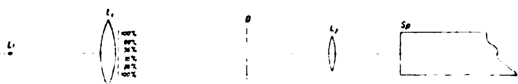


Fig. 3.

wird das Spektrum einer Lichtquelle gleichzeitig in verschiedenem Maße geschwächt durch eine einzige Aufnahme auf die Platte gebracht. Die Inkonstanz und das Intermittieren der Lichtquelle machen hierbei keine Fehler mehr.

Damit nun nach dieser Methode die Intensitäten einiger Linien verglichen werden können, dürfen die Wellenlängen dieser Linien, wegen der verschiedenen Empfindlichkeit der photographischen Platte für Licht verschiedener Wellenlänge, nicht so weit verschieden sein, daß gleiche Energien dieser Wellenlängen meßbar unterschiedliche Schwärzung hervorbringen. Ist der Wellenunterschied der zu untersuchenden Spektrallinien so groß, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muß Methode B angewandt werden (siehe Abschnitt III).

Die Verwendung von Rauchgläsern beschränkte die Methode auf das sichtbare Spektrum, so daß gerade das spektroskopisch interessante Gebiet im Ultravioletten der Untersuchung verschlossen blieb. Jedoch ist vom Verfasser (15) eine Erweiterung der beschriebenen Methode für den ultravioletten Teil des Spektrums gegeben durch Anfertigung von verschiedenen Stufenabschwächern[1]), welche auch für Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums brauchbar sind. Am besten haben sich Quarzplättchen bewährt, auf denen dünne Platinschichten verschiedener Dicke durch Verdampfung eines Platindrahtes niedergeschlagen waren.

1) R. Frerichs (20) in Bonn hat ein Verfahren angegeben, nach dem die Methode unter Benutzung eines astigmatischen Rowlandgitters auch im ultravioletten Teil des Spektrums brauchbar wird.

Auch ist es möglich, im Ultravioletten brauchbare Stufenabschwächer anzufertigen, indem von Teilen verschieden stark geschwärzter photographischer Platten die Gelatinehaut abgezogen wird. Jedoch sind diese photographischen Abschwächer für Wellenlängen kleiner als 2800 Å wegen der bekannten Gelatineabsorption unbrauchbar[1]). Überdies zeigen diese Abschwächer bei ungefähr 3100 Å.-E. eine starke selektive, schon von Fabry und Buisson (17) beobachtete Durchlässigkeit. Um diese letztere Schwierigkeit zu beseitigen, muß die photographische Platte vor dem Abweichen der Gelatinehaut auf die von Fabry und Buisson beschriebene Weise in $HgCl_2$-Lösung und danach in Ammoniak gebadet werden. Nach diesem Verfahren zeigen die photographischen Abschwächer die selektive Durchlässigkeit bei 3100 Å.-E. nicht mehr und sind für Licht von Wellenlängen größer als 2800 Å.-E. für Intensitätsmessungen sehr geeignet. Für kleinere Wellenlängen jedoch ist die Absorption der Gelatine so groß, daß beinahe alles Licht absorbiert wird.

Die oben genannten Quarzplättchen, auf denen durch Verdampfen oder Zerstäuben eines Platindrahts Platinschichten verschiedener Durchlässigkeit aufgebracht waren, zeigen den erwähnten Mangel nicht.

Für die Anfertigung dieser Quarzplatinstufenabschwächer sei verwiesen auf den betreffenden Artikel (15) in der Zeitschrift für Physik.

Wie beschrieben wurde, bildet die Linse L_2 (Fig. 3) die Reihenfolge von Rauchgläsern auf dem Spalt Sp des benutzten Spektrographen scharf ab, so daß der Spalt des Spektrographen sozusagen in verschiedene Teile geteilt wird, welche mit verschiedenen Intensitäten belichtet werden. Diese verschiedenen Teile des Spaltes müssen nun punktuell auf der photographischen Platte abgebildet werden. Dies erfordert eine stigmatische Anordnung des Spektrographen, also einen gewöhnlichen Glas- oder Quarzspektrographen, oder eine stigmatische Aufstellung des Gitterspektrographen, z. B. eine Gitteraufstellung nach Fabry und Buisson (18, 19). Die größtmögliche Dispersion ist dann aber nicht zu erreichen.

R. Frerichs (20) in Bonn hat nun einen Kunstgriff angegeben, wodurch die Methode A insofern vervollkommnet wird, daß auch das astigmatische Konkavgitter zur Bestimmung relativer Intensitäten von Mehrfachlinien zu benutzen ist.

Die Versuchsanordnung von Frerichs ist

1) Außerdem treten bei diesen dünnen Schichten leicht Interferenzerscheinungen auf (16).

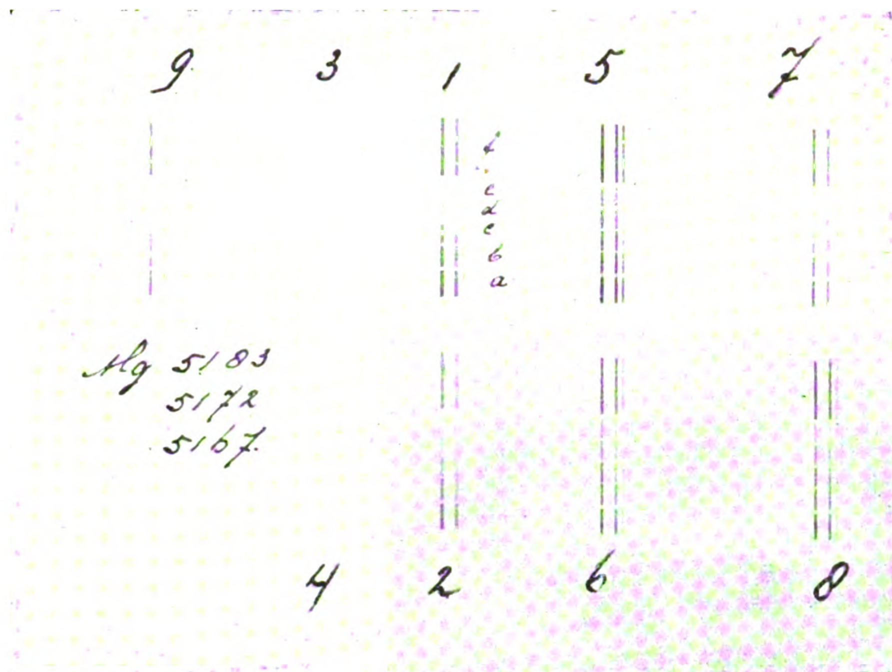


Fig. 4.

folgende: Das Konkavgitter befindet sich nach der üblichen Bonner Aufstellung der Kassette diametral gegenüber, während der Spalt sich auf dem Rowlandschen Kreise bewegt. Dann entspricht nach der Theorie einem Punkte in der Kassette sowohl eine vertikale Brennlinie (d. i. der Spalt) als auch eine horizontale Linie, die auf der Tangente an die Kassette liegt. In den Schnittpunkt der Kassettentangente und des Strahlenkegels Gitter—Spalt wird nun eine Quarzmattscheibe gebracht, hinter der sich ein Raster befindet, der von der zu untersuchenden Lichtquelle beleuchtet wird. Dieser Raster besteht aus einer Quarzplatte, auf der in einer undurchsichtigen Schicht eine Teilung derart angebracht ist, daß in fünf horizontalen Streifen schrittweise ansteigende Lichtmengen (1:2:4:8:16) durchgelassen werden. Auf diese Weise zerfällt auch hier eine jede Spektrallinie in fünf Stufen bekannter Intensität[1]).

1) Die Anwendung der Quarzmattscheibe wird die Methode nur nutzbar machen für starke Liniengruppen. Wie mir Herr Frerichs mündlich mitteilte, hat er jetzt eine andere Anordnung gemacht, welche auch gestattet das astigmatische Konkavgitter für Intensitätsmessungen zu benutzen. Eine drehbare Scheibe mit vier Sektoren wird vor den Spalt des Spektrographen gesetzt. Die drei Sektoren sind bedeckt mit Gaze verschiedener Durchlässigkeit. Mit dem drehenden Sektor sind vier Schirme, welche unmittelbar vor der Platte in der Kamera angebracht waren, gekoppelt, so daß verschiedene Teile der Platte belichtet werden je nachdem der Sektor 1, 2, 3 oder 4 vor dem Spalt ist. Auf diese Weise kommt auch jede Spektrallinie in 4 verschiedenen Intensitäten auf die Platte.

Eine Wiedergabe der nach Methode A aufgenommenen Spektrallinien zeigt Fig. 4.

In dieser Figur sehen wir die Reproduktionen einiger Aufnahmen des Tripletts $2p-2s$ (λ 5183, 5172, 5167) von *Mg*. Die Schwärzungen der Teile *a* und *f* jeder Spektrallinie sind verursacht durch Licht des benutzten *Mg*-Bogens, das nicht durch einen Abschwächer gegangen ist. Wir nennen diese Intensität willkürlich 100 Proz. Die Schwärzungen der Teile *b*, *c*, *d* und *e* sind dann verursacht durch die relativen Intensitäten 69 Proz. (*b*), 56 Proz. (*c*), 35 Proz. (*d*) und 26 Proz. (*e*), gegeben durch die Durchlässigkeit der verschiedenen Teile der Reihenfolge von Abschwächern für Licht der Wellenlänge $\pm 518\ \mu\mu$ (wie in Fig. 3 auch angegeben ist). Es ist empfehlenswert, stets wie in diesem Beispiel zu untersuchen, ob die Schwärzungen der Teile *a* und *f* gleich sind, zur Kontrolle, ob die verschiedenen Teile der Reihenfolge von Abschwächern wohl gleichmäßig beleuchtet sind.

Jede Spektrallinie steht also in verschiedenen Schwärzungen auf der Platte, verursacht durch Intensitäten bekannter Verhältnisse. Für jede Spektrallinie kann also die Intensitäts-Schwärzungskurve konstruiert werden. Die Schwärzungen der verschiedenen Teile müssen mit Hilfe eines Mikrophotometers bestimmt werden. Die hier mitzuteilenden Messungen sind mit dem Mikrophotometer von Moll (21) ausgeführt, welches

gestattet, schnell und bequem die Schwärzungen enger Spektrallinien zu messen.

Wir haben die Schwärzung eines gleichmäßig geschwärzten Teils einer photographischen Platte definiert als den Briggschen Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wo i_0 die Intensitäten des Strahlenbündels angibt, welches durch einen nicht geschwärzten Teil der Platte gegangen ist und i die Intensität desselben Strahlenbündels, nachdem es durch den geschwärzten Teil der Platte gegangen ist. Das Verhältnis dieser Intensitäten wird gegeben durch das Verhältnis der Ausschläge u_0 und u des Galvanometers des Mollschen Mikrophotometers; die Ausschläge des Galvanometers sind ja proportional dem Thermostrom, und dieser ist proportional der auf die Kontaktstelle der Thermosäule gefallenen Energie.

Wir können also für die Schwärzung S einer Platte schreiben:

$$S = \log \frac{i_0}{i} = \log \frac{u_0}{u}.$$

Die weitere Auswertung einer Platte zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses benachbarter Linien wollen wir an dem in Fig. 4 wiedergegebenen Beispiel des Tripletts $2p - 2s$ von Mg (λ 5183, 5172, 5167) geben.

Für die verschiedenen Teile a, b, c, d, e und f (Fig. 4) der Spektrallinien λ 5183, 5172, 5167 wurden die Ausschläge u (s. oben) mit Hilfe des Mollschen Mikrophotometers gemessen.

Diese Ausschläge u und u_0, der Aufnahme 1 aus Fig. 4 betreffend, sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

Teil d. Linie	Rel. Int.	u_0	u_1 für die Linie 5183	u_2 für die Linie 5172	u_3 für die Linie 5167
a	100 Proz.	8,02 cm	1,15 cm	1,76 cm	4,24 cm
b	69 „	8,02 „	1,60 „	2,48 „	5,32 „
c	56 „	8,02 „	1,94 „	2,84 „	5,80 „
d	35 „	8,02 „	2,95 „	4,31 „	6,97 „
e	26 „	8,02 „	3,83 „	5,34 „	7,50 „
f	100 „	8,02 „	1,12 „	1,75 „	4,14 „

Aus diesen Werten u_0, u_1, u_2 und u_3 kann die Schwärzung $S = \log \frac{u_0}{u}$ für jeden Teil a, b, c, d, e und f der verschiedenen Linien berechnet werden. Die so erhaltenen Schwärzungen findet man in Tabelle II.

In der Fig. 5 sind die auf diese Weise erhaltenen Schwärzungen als Ordinate eingetragen und die korrespondierenden, auf die Platte gefallenen relativen Intensitäten als Abszisse (in logarithmischer Skala). Man erhält so die für die betreffenden Wellenlängen gültigen Intensitäts-Schwärzungskurven.

Tabelle II.

Teil der Linie	Rel. Int.	Schwärzung der Linie 5183	Schwärzung der Linie 5172	Schwärzung der Linie 5167
a	100 Proz.	0,843	0,659	0,277
b	69 „	0,700	0,510	0,179
c	56 „	0,617	0,452	0,140
d	35 „	0,435	0,270	0,061
e	26 „	0,320	0,176	0,029
f	100 „	0,855	0,660	0,288

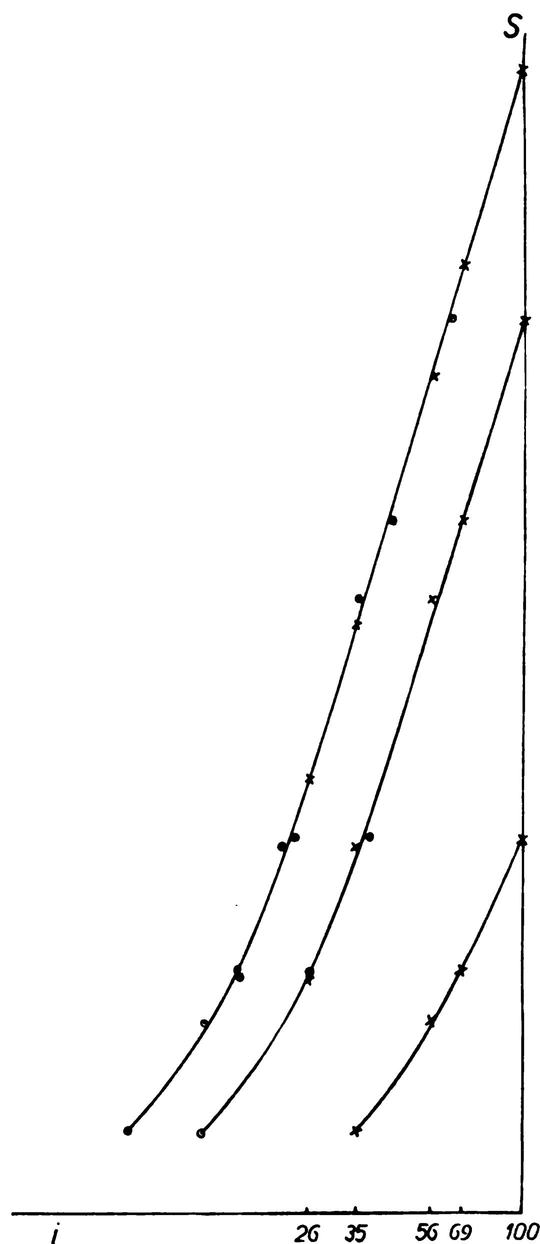


Fig. 5.

Statt der Werte der Schwärzungen $S = \log \frac{u_0}{u}$ kann man auch die Werte $\frac{u}{u_0}$ als Ordinate eintragen. Sind alle Ausschläge u_0 für die ungeschwärzten Teile der Platte in der Umgebung der untersuchten Linie gleich, so kann man auch kurz u als Ordinate eintragen. Man braucht dann die durch das Photometer gegebenen Werte der Ausschläge nicht zu Schwärzungswerten umzurechnen, was eine große Zeitersparung bedeutet.

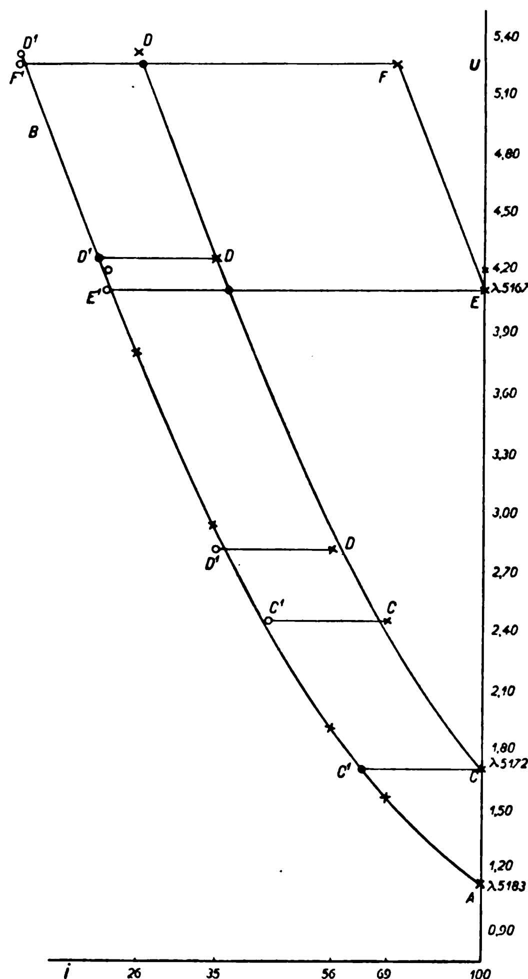


Fig. 6.

Auf diese Weise liefert die *Mg*-Linie λ 5183 die Kurve *AB* in der Fig. 6. Die ungeschwächte Intensität des Teils *a* der zu untersuchenden Linie haben wir willkürlich gleich 100 Proz. gesetzt, so daß die Intensitäten der anderen Teile *b*, *c*, *d* und *e* die Werte haben, die durch die Durchlässigkeit der verschiedenen Teile der Reihenfolge von Abschwächern gegeben sind.

Wenn wir nun für die zweite Linie (λ 5172) des Tripletts wieder die Intensität des ungeschwächten Teils *a* dieser Linie 100 Proz. setzen, gibt die Kurve *CD* die Beziehung zwischen den Galvanometerausschlägen und dem Logarithmus der relativen Intensitäten wieder.

Die Intensität von Teil a der Linie λ 5172 ist aber nicht 100 Proz. (verglichen mit der Linie λ 5183), sondern um einen noch zu bestimmenden Faktor x mal kleiner. Ebenso ist die Intensität der Teile *b*, *c*, *d* und *e* der Linie λ 5172 x mal kleiner als die der Teile *b*, *c*, *d* und *e* der Linie λ 5183. Jeder Punkt dieser Linie muß also verschoben werden nach Punkten x mal kleiner Intensität, aber mit denselben Werten von u.

Da aber die Intensitäten in logarithmischer Skala als Abszisse abgetragen sind, bedeutet dies, daß alle Punkte der Kurve *CD* in gleichem Abstand nach links verschoben werden müssen. Die Größe dieser Verschiebung ist a priori nicht bekannt, muß aber so gewählt werden, daß nach Verschiebung der Punkte *CD* nach *C'D'* die verschobenen Punkte so gut wie möglich zwischen denen von *AB* liegen.

Dieses Verfahren kann für die noch schwächere Linie λ 5167 wiederholt werden. In der Fig. 6 geben die Kreuze beobachtete, die Kreise verschobene Punkte an. Auf diese Weise bekommen wir eine Kurve *AB*, fixiert durch mehrere Punkte. Diese Methode der Verschiebung der Schwärzungskurven wurde zum erstenmal durch H. C. Burger und P. H. van Cittert beschrieben (22)[1]. Die mittleren Werte der Verschiebungen bestimmen das Intensitätsverhältnis der schwächeren Linie in Beziehung zu der stärkeren.

Die Streuung in den Werten der nötigen Verschiebung gibt zugleich einen Überblick über die Größe der Fehler dieser Intensitätsmessungen, Fehler, die hauptsächlich durch die Unregelmäßigkeiten der photographischen Platte verursacht werden.

Aus der Fig. 6 kann man nun sehr leicht ablesen, daß das Intensitätsverhältnis der Linien λ 5183, 5172, 5167 des Tripletts $2p - 2s$ von *Mg*

$$I_{5183} : I_{5172} : I_{5167} = 100 : 62 : 23$$

ist.

Wenn es nicht nötig ist, das Licht spektral zu zerlegen, kann man mit Licht einer bestimmten Lichtquelle schnell Intensitätsmarken aufnehmen mit der Anordnung der Fig. 3, da-

1) Eine Methode der monochromatischen photographischen Spektralphotometrie, wobei auch von der parallelen Verschiebung der Schwärzungskurven Gebrauch gemacht wird, wird jetzt von L. A. Jones im Journ. of the Opt. Soc. of Am. **10**, 561, 1925 beschrieben.

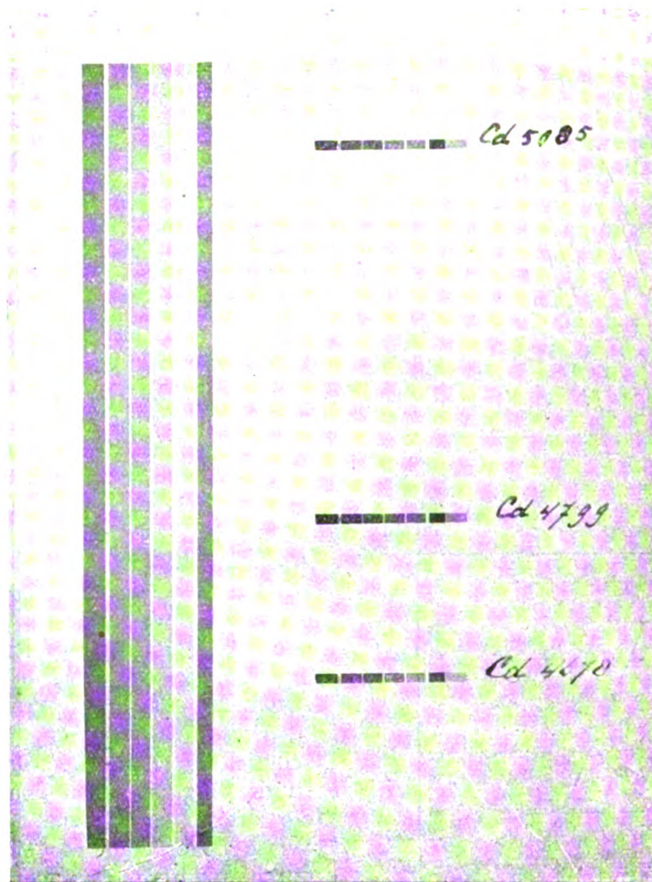


Fig. 7.

durch, daß man die photographische Platte an der Stelle anbringt, wo in der Fig. 3 der Spalt Sp des Spektrographen gezeichnet ist. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu betonen, daß die Benutzung solcher Intensitätsmarken für Vergleichung zweier Lichterscheinungen nur dann gestattet ist, wenn diese Lichterscheinungen dieselbe Energieverteilung haben, wie die zum Anfertigen der Intensitätsmarken benutzte Lichtquelle. Nicht immer ist darauf genügend achtgegeben worden.

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung von Intensitätsmarken ist angegeben von G. Hansen (23) mit Hilfe einer bikonvexen und einer Zylinderlinse und einer geeigneten Blende.

Das Hansensche Verfahren hat insofern einen Vorteil vor dem Gebrauch von Rauchgläsern (oder anderer absorbierender Medien), als hier das Intensitätsverhältnis der erhaltenen Streifen proportional der Länge der entsprechenden Blendenausschnitte unabhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist. Bei Gebrauch von absorbierenden Medien muß das Absorptionsvermögen für jede Wellenlänge besonders bestimmt werden.

III. Heterochrome photographische Spektralphotometrie zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von Linien mit großem Wellenlängenunterschied (Methode B).

Wie schon betont wurde, ist die Methode A zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zweier Spektrallinien nur zu benutzen, wenn die Bedingung erfüllt ist, daß die Wellenlängen dieser Spektrallinien so wenig verschieden sind, daß gleiche Energien dieser Wellenlängen keine meßbar verschiedene Schwärzung hervorbringen. Ist der Wellenlängenunterschied der zu untersuchenden Spektrallinien so groß, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, so ist die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Linien möglich, wenn man eine Vergleichs-Lichtquelle zur Verfügung hat, deren Energieverteilung bekannt ist, also eine geeichte Lichtquelle zur Fixierung der Beziehung zwischen Energie, Wellenlänge und Schwärzung. Die für diesen Zweck anzuwendenden Licht-

quellen werden im folgenden Abschnitt besprochen werden.

Steht eine solche geeichte Lampe zur Verfügung, so kann man wie folgt arbeiten (24):

Man photographiere wie mit der Methode A die zu untersuchenden Linien mit einer Anordnung, wie in Fig. 3 wiedergegeben. Fig. 7 gibt ein Beispiel einer solchen Aufnahme des *Cd*-Tripletts $2p - 2s$ (λ 5085, 4799, 4678). Ebenso wie mit der Methode A kann man dann die Schwärzungen der verschiedenen Teile der so erhaltenen Aufnahmen der verschiedenen Spektrallinien messen und Schwärzungskurven für die drei Linien konstruieren. Aber diese Schwärzungskurven liefern uns jetzt nicht ohne weiteres das Intensitätsverhältnis der zu untersuchenden Linien. Die durch die Linien verursachte Schwärzung ist ja nicht nur abhängig

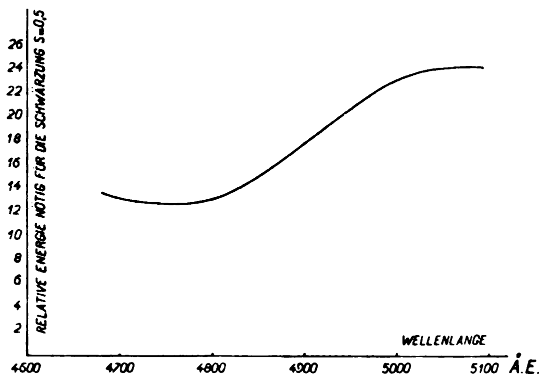


Fig. 8.

von der Intensität des einfallenden Lichtes, sondern auch von der Wellenlänge, mit andern Worten: die Platte ist nicht gleich empfindlich für gleiche Energien verschiedener Wellenlänge.

Am deutlichsten sehen wir das aus der in der Fig. 8 dargestellten Kurve, in welcher als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate die relativen Intensitäten aufgetragen sind, die für gleiche Schwärzung $S = 0{,}5$ ein und derselben Platte nötig sind. Die Kurve der Fig. 8 sagt, daß für die gebrauchte Platte ungefähr zweimal soviel Lichtenergie der Wellenlänge 5100 Å nötig ist als von Licht der Wellenlänge 4800 Å, um dieselbe Schwärzung zu verursachen.

Weiter können wir auch aus der Fig. 8 ablesen, daß für die Wellenlängen 4910 Å und 4900 Å das Verhältnis der Energien, welche die gleiche Schwärzung geben, gleich $18{,}8 : 18{,}2 = 100 : 97$ ist. Es ist daher verständlich, daß in diesem Wellenlängengebiet Methode A nicht angewandt werden kann zur Messung des Intensitätsverhältnisses solcher Spektrallinien, deren Wellenlängen mehr als 10 Å.-E. verschieden sind.

Auf welche Weise man in solchen Fällen verfahren muß, werden wir an dem Beispiel der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten des Linientripletts $2p - 2s$ (λ 5085, 4799, 4678) des Cadmiums auseinandersetzen.

Auf derselben Platte (Fig. 7), auf der das Triplett photographiert war, wird für dasselbe Spektralgebiet eine Aufnahme gemacht mit

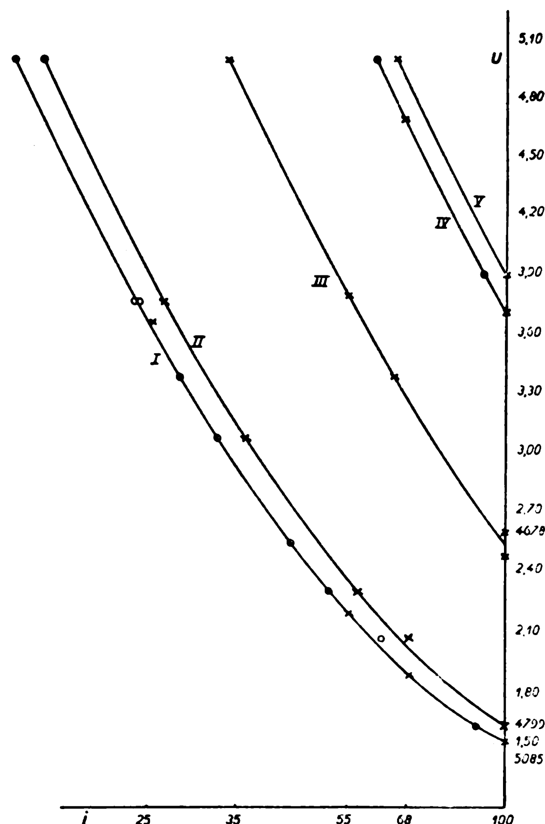


Fig. 9.

einer geeichten Lampe, deren Energieverteilung bekannt ist. Diese geeichte Lampe stand bei der Aufnahme auf derselben Stelle wie die Lichtquelle, deren Licht untersucht werden mußte. Der Strahlengang ist für beide Fälle derselbe. Wie die Fig. 7 zeigt, wurde das Spektrum der geeichten Lampe auch aufgenommen unter Anwendung der Reihe von Abschwächern.

Fig. 9 zeigt die Intensitäts-Schwärzungskurven, die sich beim Ausmessen der in Fig. 7 wiedergegebenen Platte ergeben. Kurve I ist die Schwärzungskurve der Linie λ 5085, Kurve II die der Linie λ 4799 und die Kurve III die der Linie λ 4678. Kurve V ist abgeleitet aus der

Aufnahme der geeichten Lampe für die Wellenlänge λ 4678, während IV gültig ist für λ 4799 und λ 5085 der geeichten Lampe (die Kurven dieser beiden Wellenlängen koinzidieren).

Aus der Fig. 9 sieht man, daß die Schwärzungskurven für die drei verschiedenen Wellenlängen λ 5085, 4799 und 4678 parallel zueinander sind. Dies ist nicht immer der Fall, und wir wollen hierauf noch näher zurückkommen.

Aus den Kurven von Fig. 9 kann man sofort ablesen, daß 90 bis 91 Proz. der Energie der Linie λ 5085 dieselbe Schwärzung verursacht wie 100 Proz. der Linie 4799 Å, 43 Proz. der Energie der Linie λ 5085 Å. dieselbe Schwärzung wie 100 Proz. der Linie 4678 Å.

Wäre die Platte gleich empfindlich für das Licht dieser drei Wellenlängen, dann würde sich also das Intensitätsverhältnis dieser drei Linien ergeben zu

$$100:91:43 \qquad (a)$$

Aber die Kurven IV und V des Spektrums der geeichten Lampe zeigen, daß 100 Proz. des Lichtes der Wellenlänge λ 5085 der geeichten Lampe dieselbe Schwärzung verursachen wie 100 Proz. des Lichtes der Wellenlänge λ 4799 und daß 92 Proz. des Lichtes der Wellenlänge λ 5085 der geeichten Lampe dieselbe Schwärzung geben wie 100 Proz. des Lichtes der Wellenlänge λ 4678.

Die für die benutzte geeichte Lampe gültige Beziehung zwischen ausgesandter Energie und Wellenlänge ergab, daß die Energien E_λ der betreffenden Wellenlängen sich verhalten wie:

$$E_{5085}:E_{4799}:E_{4678} = 7,1:4,57:3,75 \qquad (b)$$

Das Verhältnis zwischen den Empfindlichkeiten G_λ der Platte (16) für die drei Wellenlängen ist also:

$$G_{5085}:G_{4799}:G_{4678} = 1:\frac{7,1}{4,57}:\frac{7,1}{3,75}\times\frac{92}{100} = $$
$$= 1:1,55:1,74 \qquad (c)$$

Um also das richtige Intensitätsverhältnis der drei Linien zu bekommen, müssen wir die unter (a) erhaltenen Werte bzw. noch dividieren durch die Werte G_λ von (c).

Das richtige Intensitätsverhältnis der drei Linien ist also:

$$I_{5085}:I_{4799}:I_{4678} = 100:90 \text{ bis } 91$$
$$\times\frac{1}{1,55}:43\times\frac{1}{1,74} = 100:58 \text{ bis } 59:24 \text{ bis } 25.$$

Wie wir schon oben bemerkten, variiert die Neigung der Schwärzungskurven vielfach mit der Wellenlänge. Sie können dann nicht durch parallele Verschiebung zur Deckung gebracht werden. Dies ist ein Umstand, welcher für die photographische Photometrie von großer Wichtigkeit ist.

Fabry und Buisson (25) haben in ihren Untersuchungen über die Schwärzung der photographischen Platten schon darauf gewiesen, daß das Schwärzungsgesetz abhängig ist von der Wellenlänge[1]). Sie haben untersucht, wie die Schwärzungskurve sich änderte, wenn die photographische Platte beleuchtet wurde mit monochromatischem Lichte verschiedener Wellenlänge. Sie fanden beim Vergleichen der Kurven für sichtbares und ultraviolettes Licht große Unterschiede in der Form der Schwärzungskurven; insbesondere ändert sich die Neigung des geraden Teils der Kurve; so nämlich, daß der Koeffizient γ, welcher die Neigung der Kurve charakterisiert, vom sichtbaren zum ultravioletten Gebiet kleiner wird.

Fabry und Buisson geben in der folgenden Tabelle einige Werte für den Koeffizient, die sie für verschiedene Wellenlängen mit einer Platte „lactàte Guilleminot" erhielten. Diese Werte findet man in der folgenden Tabelle und sind in Fig. 10 graphisch wiedergegeben.

Tabelle III.

Wellenlänge	γ
4058	2,90
4046	2,90
3660	2,10
3341	1,40
3130	1,10
2967	1,00
2536	0,95

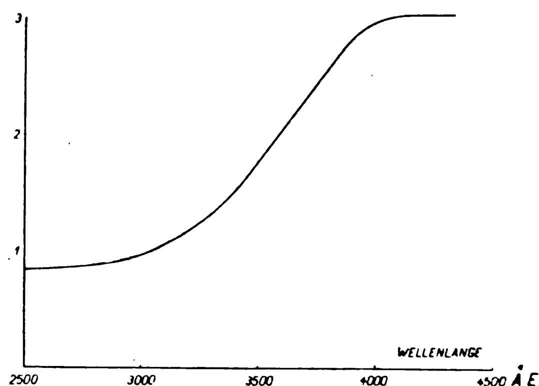


Fig. 10.

Man sieht hieraus, daß die γ-Werte für λ 2536 dreimal kleiner sind als für λ 4358. Nach Fabry und Buisson sind die Schwärzungskurven für das sichtbare Spektralgebiet identisch,

1) Siehe auch: Characteristics of photographic materials in the Ultraviolet von G. R. Harrison, Journ. of the Opt. soc. of Am. 11, 341, 1925 (October).

jedoch machen Beekman und Oudt (26) darauf aufmerksam, daß die Schwärzungskurven für sichtbare Strahlung für verschiedene Wellenlängen bei einigen Platten wohl, bei anderen dagegen nicht durch parallele Verschiebung zur Deckung zu bringen sind.

Für den Fall dieser Verschiedenheit in der Neigung der Schwärzungskurven wird es notwendig, das Spektrum der geeichten Lampe und der zu untersuchenden Lichtquelle mit derselben Belichtungszeit aufzunehmen[1]). Man kann dann für jede Wellenlänge nach der Methode der Verschiebung der Schwärzungskurven das Intensitätsverhältnis des Lichtes der zu untersuchenden Lichtquelle und der geeichten Lampe bestimmen und dann daraus mit Hilfe der bekannten Energieverteilung der geeichten Lampe die Energieverteilung der zu untersuchenden Lichtquelle berechnen.

IV. Lichtquellen, deren Energieverteilung bekannt ist.

a) Absolut schwarzer Körper.

Zunächst denken wir an den absolut schwarzen Körper, dessen Energieverteilung, wie durch eine lange Reihe von experimentellen (27) und theoretischen Untersuchungen (27a) gezeigt ist, durch die Formel von Planck wiedergegeben werden kann

$$E = A \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

oder für kleine λT durch die einfachere Formel von Wien (28):

$$E = A \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}.$$

Der wahrscheinlichste Wert für c_2 ist nach Coblentz (29)

$$c_2 = 14320 \ (\mu \times \text{Grad}).$$

Um eine auch im ultravioletten Teil des Spektrums genügende Lichtemission, nötig für die gewünschte Schwärzung der photographischen Platte, zu erhalten, muß die Temperatur des schwarzen Körpers sehr hoch gemacht werden können, weil bei niedrigen Temperaturen die Emission im Ultravioletten schnell abfällt.

Im physikalischen Laboratorium der Philips-Glühlampenfabriken A.-G. sind vom Verfasser einige Lichtquellen zum Gebrauch als Vergleichslichtquellen in der heterochromen photographischen Spektralphotometrie untersucht worden.

1) Hierbei ist zu beachten, daß es erwünscht ist, solch eine Platte mit hintereinander aufgenommenen Spektren nicht unmittelbar zu entwickeln, sondern erst nach etwa einem Tag.

1. In einem Glasballon (Fig. 11), welcher evakuiert werden konnte, wurde ein zylindrisch ausgebohrter Kohlestab montiert. Der Durchmesser der Bohrung war etwa 3 mm, der Außen-

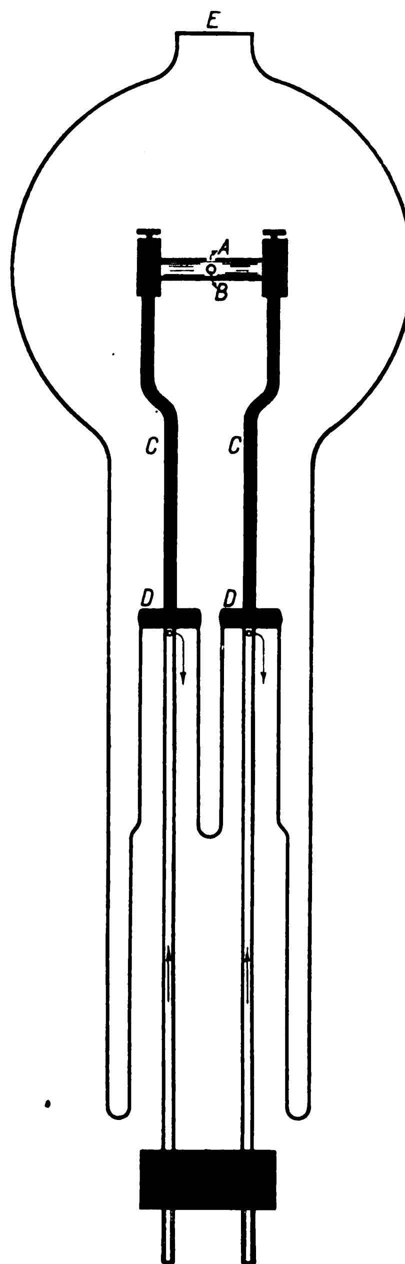


Fig. 11.

durchmesser war etwa 4 mm. In diesem Kohlestab waren radial, wie in der Fig. 11 angegeben ist, zwei Löcher von 1 mm bzw. 0,3 mm Durchmesser gebohrt. Das erste Loch A fungierte als schwarzer Strahler, das zweite B diente zur gleichzeitigen pyrometrischen Bestimmung der Temperatur des durch einen elektrischen Strom

von etwa 40—100 Amp. geheizten Kohlestabs. Die dicken Zufuhrdrähte *C* waren aus Molybdän verfertigt und in *D* mittels Chromeisen in den Glasballon geschmolzen. Sie wurden durch einen Wasserstrom gekühlt.

Wir hatten anfänglich den Kohlestab in Kupfer eingeklemmt, jedoch wurde bei hohen Stromstärken die Temperatur des Kupfers so hoch, daß auf dem Glasballon durch Verdampfung des Kupfers ein metallischer Spiegel niedergeschlagen wurde.

Der Glasballon hatte zwei Fenster, ein Quarzfenster *E* der Öffnung *A* gegenüber und ein Glasfenster (zur bequemen pyrometrischen Eichung) der Öffnung *B* gegenüber. Die Öffnung *A* wurde mittels einer Quarz-Fluoritlinse ($f = 15$ c. m.) vergrößert auf ein Diaphragma abgebildet, damit allein das Licht aus der Öffnung *A* in den Spektrograph kam.

2. Zweitens wurde als schwarzer Strahler ein achsial eingebohrter Wolframstift angewandt, ähnlich dem von C. Zwikker (30) zur Bestimmung des Lichtemissionsvermögens von Wolfram benutzten.

Fig. 12 gibt die für unseren Zweck etwas abgeänderte Anordnung von C. Zwikker wieder. Der Wolframstift *A* ist umgeben von einer Wolframspirale *B*, welche durch Glühstrom geheizt wurde. Diese Spirale sendet dann Elektronen aus, die durch eine zwischen *A* und *B* angelegte Spannung von 2000 Volt mit großer Geschwindigkeit auf den Stift *A* kommen und diesen durch Elektronenbombardement erhitzen. Auf diese Weise ist es möglich, durch Vergrößerung des Elektronenstroms den Stift auf sehr hohe Temperaturen (ja bis zur Schmelztemperatur) zu bringen.

Um die Wärmeleitung nach dem Fuß des Gefäßes einzuschränken, wurde der Stift mittels Wolframdrähten auf zwei Nickelpolen befestigt. Um den Wärmeverlust durch Ausstrahlung zu erhöhen, wurden auf die Nickelpole noch Kupferflügel *K* angebracht. Am Ende des Stiftes ist achsial ein Loch von 1 mm Durchmesser und ca. 8 mm Tiefe[1]) eingebohrt, welches als schwarzer Strahler fungierte. Diesem Loch gegenüber war ein Quarzfenster im Glasballon angebracht, damit dieser Strahler auch im Ultravioletten brauchbar war.

Außer dem Loch am Ende des Stiftes ist noch radial ein Loch von 0,3 mm Durchmesser auf der Seite des Stiftes auf 6 mm Abstand vom Ende angebracht zur pyrometrischen Bestimmung der Temperatur des Stiftes an dieser Stelle. Die Temperaturbestimmung kann also

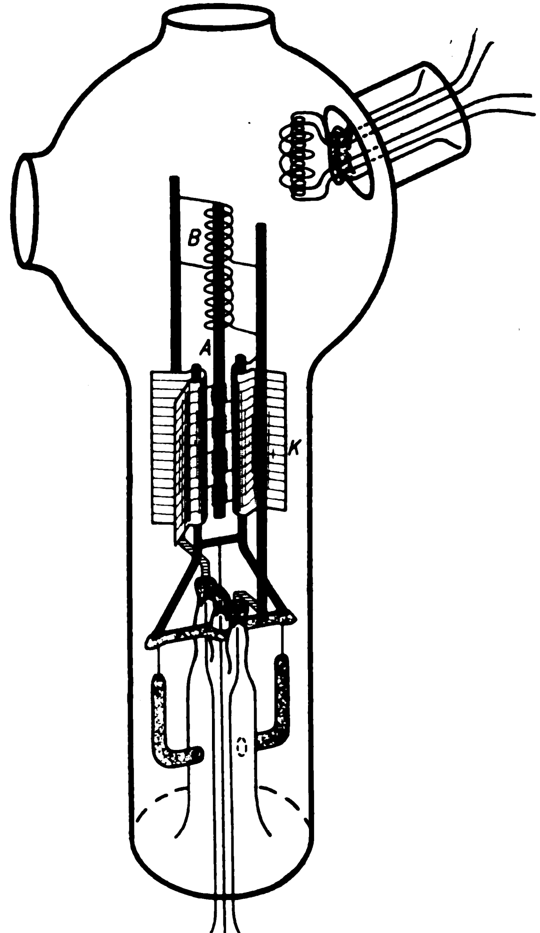


Fig. 12.

in einer Richtung senkrecht zum Strahlengang nach dem Spektroskop und gleichzeitig mit einer spektroskopischen Aufnahme des schwarzen Strahlers ausgeführt werden. Das Gefäß wurde auf Hochvakuum gebracht[1]).

Diese Methode hat den Vorteil, daß es auf diese Weise möglich ist, einen schwarzen Strahler zu erhalten ohne Anwendung von großen

1) Die Frage kann gestellt werden, inwieweit ein solches Loch als absolut schwarzer Strahler aufgefaßt werden kann. Eine Rechnung von C. Zwikker und W. de Groot ergab, daß eine zylindrische Bohrung mit flachem, diffus reflektierendem Boden und reflektierenden Wänden ein schwarzer Strahler bis auf 1 Proz. ist, wenn die Tiefe des Lochs etwa 10 mal so groß ist als der Durchmesser; bis auf 5 Proz., wenn die Tiefe 5 mal, bis auf 12 Proz., wenn die Tiefe 2,5 mal so groß ist.

Sind auch die Wände mehr oder weniger diffus reflektierend, so ist das Loch noch schwärzer. Eine konische Form des Lochs würde die Schwärzung wieder geringer machen.

1) Es wurde noch ausprobiert, inwieweit eine Wolframbogenlampe, in deren Elektroden kleine Löcher gebohrt waren, als schwarzer Strahler zu benutzen war. Jedoch traten hier mehrere Schwierigkeiten auf, so daß wir davon absahen.

Strömen. Um eine gute Elektronenemission aufrecht zu erhalten, ist es notwendig, daß das Vakuum sehr hoch bleibt. Ist das Quarzfenster mittels Kitt an dem Ballon befestigt, so ist diese Aufrechterhaltung des Vakuums nur möglich, wenn der Ballon dauernd mit der Pumpe verbunden bleibt. Die Methode a_1 (Abschnitt IV) ist deswegen bequemer im Gebrauch als diese Methode a_2.

b) Wolframdrahtlampe, deren wahre Temperatur und Emissionsvermögen in Abhängigkeit der Wellenlänge bekannt ist.

Das Verhältnis der durch ein Metall von bestimmter Temperatur pro Sekunde und pro Einheit der Oberfläche emittierten Energie zu der Energie eines absolut schwarzen Körpers derselben Temperatur nennt man „das Emissionsvermögen" des Metalls. Wird im Gebiete der kurzen Wellenlängen die Energieverteilung im Spektrum wiedergegeben durch die Gleichung von Wien, so ist die Energieverteilung der Strahlung des Metalls in diesem Gebiet ausgedrückt durch die Formel

$$E' = \varepsilon C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}},$$

wo E' die Energie ist, emittiert für die Wellenlänge λ bei der Temperatur T des Metalls; während ε das Emissionsvermögen ist für diese Temperatur und Wellenlänge.

Im allgemeinen ist das Emissionsvermögen abhängig von der Wellenlänge und von der Temperatur. Man würde also die Energieverteilung z. B. eines glühenden Wolframdrahtes bestimmter Temperatur kennen, wenn das Emissionsvermögen ε von *Wo* als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur bekannt wäre.

Hulburt (31) hat mit Hilfe einer photoelektrischen Natriumzelle und Elektrometer die Änderungen des Emissionsvermögens von *Wo* gemessen im Wellenlängengebiete von 5400 Å.-E. bis 3400 Å.-E. für Temperaturen von 1746° bis 2785° abs.

Bei Benutzung der verschiedenen Werte von ε aus den Tabellen von Hulburt kennt man also, nach pyrometrischer Messung der wahren Temperatur des Drahtes die Energieverteilung solcher *Wo*-Drahtlampen im Wellenlängegebiet von 5400 bis 3400 Å.-E.

Leider konnte Hulburt der nicht genügenden Empfindlichkeit der Photozelle wegen seine Messungen nicht weiter ins Ultraviolette fortsetzen.

Da der Gebrauch einer *Wo*-Drahtlampe (wenn nötig mit Quarzfenster) als Lichtquelle mit bekannter Energieverteilung am bequemsten ist, ist es sehr erwünscht, das Emissionsvermögen des Wolframs auch für kürzere Wellenlängen als 3400 Å.-E. zu bestimmen.

Verfasser hat einen Versuch begonnen, mittels der photographisch-photometrischen Methode ε Bestimmungen auszuführen sowohl im sichtbaren als im ultravioletten Teil des Spektrums, teils um die Messungen von Hulburt mit einer anderen Methode zu wiederholen und so möglichst (wegen der ziemlich großen Streuung der Punkte seiner Beobachtungen) zu verbessern, teils um die Messungen des Emissionsvermögens weiter ins Ultraviolette fortzusetzen.

c) Wolframdrahtlampe, deren Farbtemperatur gemessen ist.

Wie schon im vorigen Abschnitt bemerkt wurde, nennt man das Verhältnis der von einem Metall einer bestimmten Temperatur pro Sekunde. Flächeneinheit und Einheit der Wellenlänge emittierten Energie zu der entsprechenden Energie eines absolut schwarzen Körpers, das Emissionsvermögen ε des Metalls. Ist ε von der Wellenlänge unabhängig, so nennen wir den Strahler „grau". Die Farbe eines solchen Strahlers ist also dieselbe wie die eines absolut schwarzen Körpers derselben Temperatur. Wenn der strahlende Körper nicht grau ist, nimmt das Emissionsvermögen im allgemeinen nach kürzeren Wellenlängen hin zu. Die Farbe eines glühenden Metalls der Temperatur T ist meistens etwas blauer als die Farbe des schwarzen Körpers derselben Temperatur. Es ist jedoch möglich, die Temperatur des schwarzen Körpers bis zu einer Temperatur T_c zu erhöhen, so daß die Energieverteilung im sichtbaren Spektrum innerhalb der Grenze der Meßgenauigkeit dieselbe wird, als die des Metalls bei der Temperatur T. Diese Temperatur T_c des schwarzen Körpers nennt man gewöhnlich die „Farbtemperatur" des Metalls bei der Temperatur T. Bestimmt man also diese „Farbtemperatur" einer Wolframdrahtlampe, so hat man damit wenigstens für das sichtbare Gebiet des Spektrums eine Lichtquelle bekannter Energieverteilung.

Eine Methode zur Bestimmung der Farbtemperatur einer Drahtlampe wird unter anderen durch C. Zwikker (32) in seiner Dissertation: „Physische eigenschappen van wolfraam bij hooge temperaturen", beschrieben. Das Wolfram wird auf einer Pyrometerbank photometriert, zuerst durch ein Rotfilter und sofort danach ohne Filter. Man kann also das Verhältnis der roten und weißen Lichtstärke bestimmen, ausgedrückt in willkürlichen Einheiten, als Funktion der schwarzen Temperatur S. (Unter schwarzer Temperatur $S(\lambda)$ des Wolframs verstehen wir die Temperatur des absolut schwarzen

Körpers, dessen monochromatische Helligkeit bei der Wellenlänge λ gleich der des Wolframs ist. Die schwarze Temperatur ist abhängig von der effektiven Wellenlänge des benutzten Filters. Forsythe und Worthing (33) geben die schwarze Temperatur für eine Wellenlänge $= 0{,}665\,\mu$. Zwikker hat auch seine Messungen auf diese Wellenlänge umgerechnet.)

Dasselbe kann man auch für den absolut schwarzen Körper tun, aber als Funktion der wahren Temperatur. Findet man für Wolfram das Verhältnis a bei der schwarzen Temperatur S, dann entnimmt man aus dem betreffenden Diagramm, bei welcher Temperatur des schwarzen Körpers dasselbe Verhältnis a gefunden wird, und nennt diese Temperatur die Farbtemperatur des Wolframs.

Das für den absolut schwarzen Körper gefundene Verhältnis der roten und weißen Lichtstärke wurde als Funktion der Temperatur aufgetragen und gab eine gerade Linie. Danach wurde für Wolfram dasselbe vorgenommen, aber als Funktion der schwarzen Temperatur. Auch dann wurde eine gerade Linie erhalten, jedoch nahm die weiße Helligkeit für Wolfram schneller zu als für den schwarzen Körper.

Die Beziehung zwischen S und T_c bekommt man nun, wenn man die Punkte gleicher Ordinaten (Helligkeitsverhältnis) dieser beiden Linien zueinander in Beziehung bringt.

Die von Zwikker gefundene S-T_c-Beziehung war dieselbe wie die von Forsythe und Worthing und von Hyde, Cady und Forsythe (34), und wird wiedergegeben in folgender Tabelle IV.

Tabelle IV.

$S_{0,665}$	T_c	$S_{0,665}$	T_c
1170	1232	2092	2317
1213	1280	2136	2373
1271	1346	2278	2556
1319	1400	2338	2635
1384	1475	2391	2705
1579	1700	2435	2764
1706	1849	2542	2911
1797	1957	2635	3039
1876	2050	2713	3146
1937	2127	2778	3237
1994	2195	2893	3400
2044	2257	2998	3551

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man nun pyrometrisch bequem für eine Wolframdrahtlampe bei verschiedenen Stromstärken die Farbtemperaturen bestimmen.

Zum Gebrauch für die photographischen spektralphotographischen Messungen des Verfassers im Laboratorium der Philips-Glühlampenfabriken wurde von Zwikker die Farbtemperatur einer Wo-Lampe mit geradem Draht in Abhängigkeit der Stromstärke bestimmt. Der Draht muß so lang sein, daß der mittlere Teil eine gleichmäßige Temperatur hat.

Wie schon im Anfang dieses Abschnitts bemerkt wurde, gibt die Farbtemperatur des Wo nur im sichtbaren Teile des Spektrums die richtige Energieverteilung (innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit).

Die Anwendung als Standardlampe solcher Wo-Drahtlampen, deren Farbtemperatur bekannt ist, ist also beschränkt auf den sichtbaren Teil des Spektrums, sie ist aber in diesem Bereich sehr bequem zu handhaben.

d) Wolframdrahtlampe, deren Energieverteilung durch ein Eichungsverfahren mittels Thermosäule und photograpischer Photometrie bestimmt ist.

Im Utrechter physikalischen Institut ist ein Verfahren (35) zur Bestimmung der Energieverteilung einer Glühlampe ausgearbeitet worden, welches Verfahren jetzt beschrieben werden soll.

Das Licht einer auf konstanter Spannung brennenden Glühlampe A wird mittels einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (36) konzentriert. Dieser Monochromator ist so konstruiert worden, daß beinahe kein falsches Licht austreten kann. Mit Hilfe einer Linse L_1 erhält man in P ein monochromatisches Bild des Austrittsspaltes S' des Monochromators. Dieses Bild wurde als Vergleichslichtquelle zur Eichung einer gasgefüllten Glühlampe benutzt. Die Energie $E\lambda d\lambda$ dieses Bildes wurde mit Hilfe einer Thermosäule T, welche mit einem Galvanometer von Moll verbunden war, für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Die Ausschläge des Galvanometers wurden registriert.

Der aus dem Austrittsspalt S' des Monochromators tretende Bereich $d\lambda$ wurde bei bestimmter Breite des zentralen Spalts F mittels eines Spektrometers gemessen. Auf diese Weise kann also das Verhältnis $g:b$ der Energien der in P entstehenden Bilder für ein gelbes bzw. blaues Wellenlängengebiet gemessen werden. Das Ziel ist aber, das Verhältnis $g':b'$ für dieselben Wellenlängengebiete einer zu eichenden Lampe, deren Energieverteilung unbekannt ist, zu bestimmen.

Wenn wir nun auch noch das Verhältnis $g:g'$ und $b:b'$ messen, dann ist das Verhältnis $g':b'$ zu berechnen. Die Bestimmung von $g:g'$ und $b:b'$ bedeutet eine Vergleichung der Energien monochromatischer Strahlung und wurde mittels photographischer Photometrie vorgenommen.

Wenn wir den zentralen Spalt F aus dem Monochrometer entfernen, bekommen wir in P

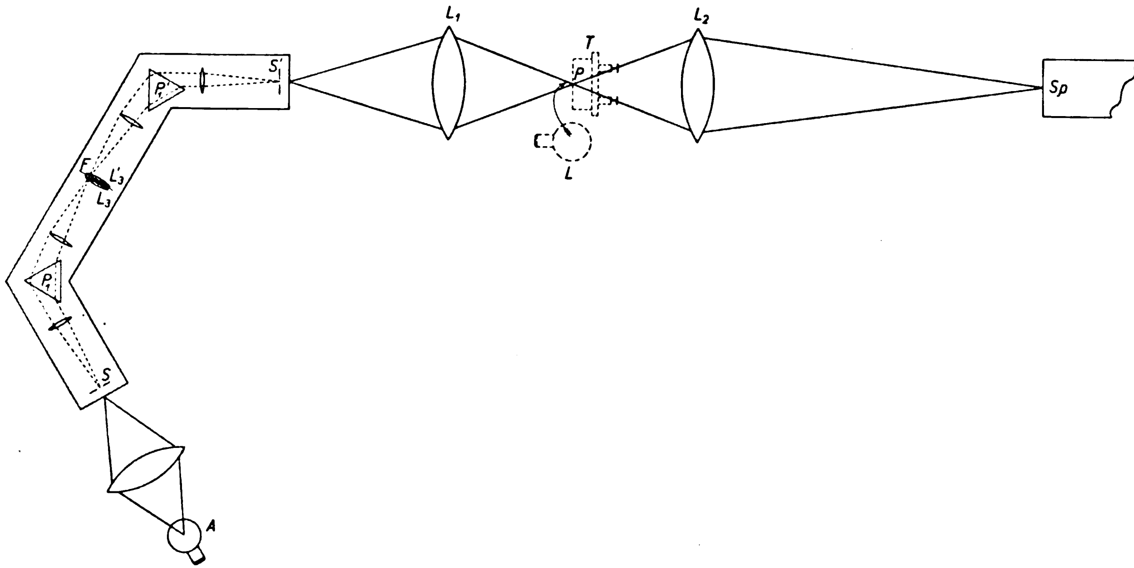


Fig. 13.

ein weißes Bild des Spaltes S'. Dieses Bild als Lichtquelle, deren spektrale Energieverteilung also mit der Thermosäule gemessen worden war, wurde mittels der Linse L_2 auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet und das Spektrum aufgenommen.

Das Licht verschiedener Wellenlänge wird, auf dem Wege von P zu der photographischen Platte verschieden absorbiert, reflektiert, gebrochen usw., jedoch kann dies nach dieser Methode keine Fehler verursachen. Einem bestimmten Verhältnis zwischen der Lichtintensität verschiedener Wellenlängen, welche auf die photographische Platte fallen, korrespondiert ja ein bestimmtes Verhältnis zwischen den in P, mit der Thermosäule gemessenen Energien. Auf diese Weise ist die ganze aus Linse L_2, Spektrograph Sp und photographischer Platte bestehende Anordnung geeicht.

Wenn nun nach Ausschaltung der Lampe A in P (diese Stelle der zu eichenden Lampe ist wesentlich) die zu eichende Lampe L angebracht wird und das Spektrum dieser Lampe auf derselben Platte mit demselben Strahlengang und derselben Belichtungszeit wie soeben photographiert wird, so ist es aus dem, was wir bereits über monochromatische photographische Spektrophotometrie mitteilten, deutlich, daß es möglich ist, die spektrale Energieverteilung der zu eichenden Lampe zu messen. Eine auf diese Weise geeichte Lampe wurde vom Verfasser für seine Untersuchungen über das Intensitätsverhältnis der Komponenten mehrfacher Spektrallinien im Utrechter Institut benutzt. Da die Ausschläge des Galvanometers für das Licht der Lampe A (Fig. 13) bei kürzeren Wellenlängen zu klein wurden, konnte die Vergleichslampe nur vom Rot bis zum Violett geeicht werden, so daß der Anwendungsbereich einer solchen Lampe beschränkt ist.

e) Milchglaslampe, deren spektrale Energieverteilung durch spektrophotometrische Vergleichung mit der Energieverteilung eines schwarzen Körpers bekannter Temperatur bestimmt ist.

Wir wollen nunmehr noch eine Methode besprechen zur Bestimmung der spektralen Energieverteilung einer Milchglaslampe durch spektrophotometrische Vergleichung dieser Lichtquelle mit der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers (z. B. mittels eines Photometers von König und Martens). Eine solche Lampe hat den Vorteil, daß bei geeigneter Wicklung des Drahts ein großer Teil des Ballons gleichmäßig hell ist.

Da der Faden nicht durch das Milchglas hindurch sichtbar ist, konnte Methode C nicht angewandt werden. Auch die Beeinflussung der Strahlung durch das Milchglas ist nicht genügend bekannt. Überdies ist die Strahlung eines spiralförmigen Glühfadens nicht als Wolframstrahlung und auch nicht als schwarze Strahlung aufzufassen. Es war also notwendig, in verschiedenen Teilen des Spektrums Bestimmungen der Lichtstärke auszuführen.

Die Anordnung wird in Fig. 14 schematisch wiedergegeben.

Das Licht eines schwarzen Körpers (im Ofen), dessen Temperatur mittels einer Pyrometeraufstellung gemessen wurde, konnte mit

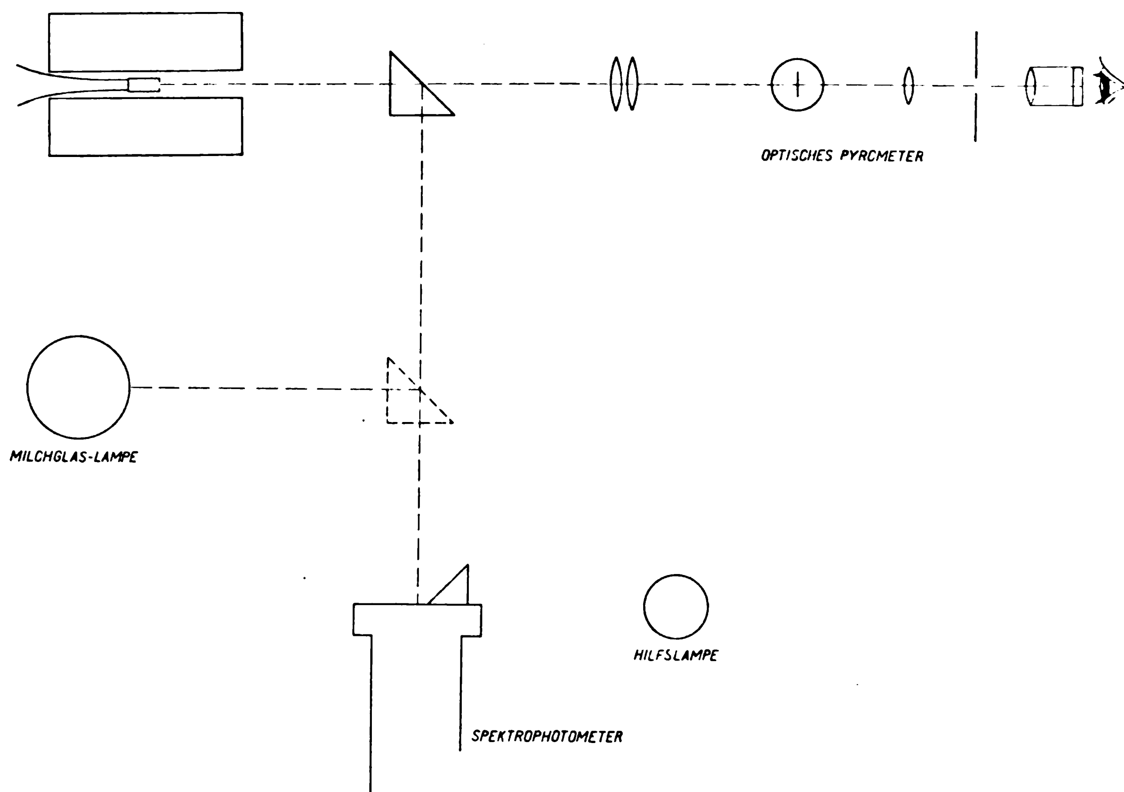


Fig. 14.

Hilfe eines total reflektierenden Prismas auf ein Spektrophotometer gerichtet werden. Durch eine Verschiebung des Prismas aus der Stellung B in die Stellung C kam das Licht der Lampe, deren Energieverteilung man messen wollte, in das Spektrophotometer. Während der Einstellung auf die Lampe konnte ein zweiter Beobachter die Temperatur des Ofens messen.

Die Strahlungen des schwarzen Körpers und der Milchglaslampe wurden beide mit der einer Hilfslampe verglichen.

Auf diese Weise kann man für verschiedene Wellenlängen die reziproken Werte der scheinbaren schwarzen Temperaturen der Lampe bestimmen. Man erhält diese Werte von $\frac{1}{S}$ aus der Temperatur T_0 des Ofens und den Einstellungen des Photometers[1]). Es ist nämlich:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{T_0} - \frac{2\lambda}{M c_2} \log \frac{\operatorname{tg} q_L}{\operatorname{tg} q_0},$$

wobei $M = 0{,}4343$, $c_2 = 14320$, q_L die Einstellung des Photometers für die Lampe, q_0 die für den Ofen ist.

1) Der Gebrauch des König-Martensschen Spektrophotometers wird hier als bekannt angenommen.

Umgekehrt kann man aus $\frac{1}{S}$ wieder die spektrale Energieverteilung ableiten, nämlich aus der Beziehung:

$$\log \frac{E\lambda}{E\lambda_0} = 5 \log \frac{\lambda_0}{\lambda} + c_2 M \left(\frac{1}{S_0 \lambda_0} - \frac{1}{S\lambda}\right)$$

(λ_0 ist eine bestimmte Wellenlänge, z. B. 0,60 μ, S_0 der entsprechende Wert von S).

Wurde $\frac{1}{S}$ als Funktion der Wellenlänge in einem Diagramm eingetragen, so fand man beinahe eine gerade Linie. Dies bedeutet, daß man näherungsweise eine Farbtemperatur dieses Strahlers angeben kann. Die reziproke scheinbare schwarze Temperatur $\frac{1}{S}$ ist ja gegeben durch

$$E'_{(\lambda)} = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda S}}, \qquad \text{(a)}$$

wenn für die Lampe eine Farbtemperatur angegeben werden kann, so gibt es einen Faktor a (wenigstens in einem bestimmten Spektralgebiet), so daß die Beziehung

$$E'_{(\lambda)} = a c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T_c}} \qquad \text{(b)}$$

gültig ist.

Aus (a) und (b) folgt dann:

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{T_c} = \frac{\lambda}{c_2} \lg \frac{1}{a},$$

also $\frac{1}{S}$ eine lineare Funktion von λ.

Wird im Diagramm die gerade Linie bis zur Ordinatenachse verlängert, so kann man die Farbtemperatur (wenigstens ihren Reziprokwert) unmittelbar ablesen. Die Anwendung dieser gefundenen Farbtemperatur zur Bestimmung der Energieverteilung auch außerhalb des sichtbaren Gebietes des Spektrums ist aber gefährlich, da möglicherweise das Milchglas im Roten selektiv absorbiert und da es wegen der Schwierigkeit der photometrischen Einstellungen (speziell im Violetten) nicht vollkommen sicher ist, ob die graphische Darstellung von $\frac{1}{S}$ in Abhängigkeit der Wellenlänge wirklich eine gerade Linie ist.

Auf die beschriebene Weise wurde im Phys. Lab. der Philips' Glühlampenfabriken von de Groot eine solche Lampe geeicht, welche vom Verfasser bei seinen Messungen über die Intensitätsverteilung im Neonspektrum benutzt wurde.

Schon der Gebrauch des Spektralphotometers bei der Eichung dieser Lampe beschränkt ihren Anwendungsbereich auf den sichtbaren Teil des Spektrums.

f) Einige andere Lichtquellen, deren Energieverteilung untersucht worden ist.

Bevor wir diesen Abschnitt schließen, wollen wir noch einige Lichtquellen nennen, deren Energieverteilung untersucht worden ist, deren Anwendung als Standardlampen aber weniger zu empfehlen ist.

a) Die Hefnerlampe. Die Strahlung der Hefnerlampe ist von K. Ångström (37) und F. Leder (38) für den sichtbaren Teil des Spektrums untersucht worden.

Nach Ångström und Leder wird die Energieverteilung im sichtbaren Teil des Spektrums durch

$$E_\lambda = 0{,}016\, \lambda^{-5}\, e^{-\frac{7{,}85}{\lambda}}$$

gegeben.

Die Messungen sind vor kurzem von S. Valentiner und M. Rössiger (39) wiederholt worden.

Die ausgestrahlte Energie einer Hefnerlampe ist im Ultravioletten sehr klein.

b) Kohlefadenlampe. Unter C dieses Abschnitts haben wir den Gebrauch einer Glühlampe mit Wo-Draht besprochen. Es ist natürlich auch möglich, eine Kohlefadenlampe zu nehmen. Ein Kohlefaden hat übrigens den Vorteil, daß er als grauer Strahler aufzufassen ist. Man würde also die Energieverteilung kennen, wenn die wahre Temperatur bekannt wäre. Nun ist aber diese wahre Temperatur der Kohle wegen der ungenauen Kenntnis des Emissionskoeffizienten der Kohle schwierig zu bestimmen. Da Wolfram jetzt allgemein in der Glühlampenindustrie benutzt wird, sind die physikalischen Eigenschaften dieses Materials bei hohen Temperaturen viel eingehender untersucht worden, als die der Kohlefaden. Die Energieverteilung einer Wolframdrahtlampe mit geraden Faden ist darum genauer festzulegen als die einer Kohlefadenlampe. Wir gehen darum hier nicht weiter auf die Kohlefadenlampe ein und beschränken uns darauf, diesbezüglich auf die betreffende Literatur (43 bis 48) hinzuweisen.

c) Acetylen-Flamme. Messungen der Energieverteilung solcher Flammen sind von G. W. Stewart (40), R. Ladenburg (41) und Coblentz (42) ausgeführt. Es ist aber nicht sicher, inwiefern Spektra verschiedener Brenner identisch sind.

d) Der Kohlebogen. Nach O. Lummer (43) ist der Krater der Kohlebogenlampe mit reinen Kohlen ein schwarzer Strahler konstanter Temperatur von 4200°, der Verdampfungstemperatur der Kohle. Die Temperatur sollte unabhängig von der Stromstärke sein. Hiermit in Widerspruch waren die neuen Untersuchungen von E. Podzus (49) und W. Mathiesen (50), welche ein geringes Ansteigen der schwarzen Kratertemperatur mit höherem Strom fanden. Auch F. Patzelt (51) findet, daß die Temperatur der Elektroden von Material und Stromstärke abhängig ist.

Reine Graphitkohlen ergaben die höchste schwarze Temperatur, unreines Kathodenmaterial setzte diese sogleich herab.

Bei einer normalen spezifischen Belastung von 0,746 Amp/mm² wurde 3775° gefunden. Auch Patzelt fand, daß der Kohlebogen als schwarzer Strahler aufzufassen ist, wenigstens im sichtbaren Teil des Spektrums.

F. Henning und W. Heuse (51a) haben für die Wellenlängen 656 $\mu\mu$ und λ 545 $\mu\mu$ die schwarze Temperatur des positiven Lichtbogenkraters gemessen. Innerhalb der Meßgenauigkeit fanden sie für beide Farben dieselbe schwarze Temperatur n. l. 3430° C. Bei den vorgenommenen Messungen bestanden Anode und Kathode aus 8 mm dicker Homogenkohle Marke A von Gebr. Siemens & Co. in Lichtenberg bei Berlin. Die Stromstärke betrug 15 bis 20 Amp. und wurde so bemessen, daß

der Kraterrand dieselbe Temperatur besaß, wie die Mitte des Kraters.

Nach Henning und Heuse ist die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur des positiven Kraters von der Wellenlänge nur sehr gering, so daß auch nach ihnen der positive Krater näherungsweise als schwarzer Strahler aufzufassen ist.

Wegen seiner hohen Temperatur wäre es sehr erwünscht, die Strahlung des Kohlebogens auch im Ultravioletten näher zu untersuchen.

V. Apparate zur Messung der Schwärzung photographischer Platten.

a) Allgemeines.

Wenn die gleichmäßig geschwärzten Teile der photographischen Platte nicht zu klein sind, kann man prinzipiell mit jeder photometrischen Aufstellung die Schwärzung der Platte messen. Man hat nur die Intensität eines durch einen nicht geschwärzten Teil der Platte gegangenen Lichtbündels zu vergleichen mit der Intensität dieses Bündels nach dem Durchgang durch den geschwärzten Teil.

Am besten ist es, diesen Vorgang mit monochromatischem Licht auszuführen. Notwendig ist dies nicht, weil die Abhängigkeit der Durchlässigkeit einer photographischen Platte von der Wellenlänge (wenigstens für sichtbares Licht) klein ist, und weil man ja stets mit derselben Lichtquelle arbeiten kann. Will man die Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmen (wie es z. B. nötig ist, wenn man Teile photographischer Platten oder anderer absorbierender Medien als Lichtabschwächer verwenden will) so kann man z. B. ein Spektralphotometer von König-Martens (oder jedes andere Spektralphotometer) benutzen.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Durchlässigkeit von photographischen oder anderen Abschwächern in Abhängigkeit der Wellenlänge ist durch Ornstein und Burger (52) benutzt worden. Licht einer Glühlampe wird mittels eines Monochromators und einer Linse auf eine Thermosäule konzentriert, welche mit einem Galvanometer verbunden ist. Die Abschwächer, deren Durchlässigkeit bestimmt werden muß, können in den Lichtweg gebracht und die Ausschläge des Galvanometers registriert werden. Beide Methoden haben den Nachteil (wenigstens bei photographischen Abschwächern), daß die gemessene Durchlässigkeit, wegen der Streuung des Lichtes durch die Silberkörner der Platte, von dem Strahlengang und von der Stelle, an der man die Abschwächer anbringt, abhängig ist. Beide Methoden sind auf den sichtbaren Teil des Spektrums beschränkt, die erste wegen der Unempfindlichkeit des Auges, die zweite wegen der zur Messung ungenügenden Energie der Glühlampe im ultravioletten (und violetten) Spektrum.

Es möge noch eine Methode beschrieben werden, welche gestattet, die Durchlässigkeit photographischer Abschwächer auch für violette und ultraviolette Strahlen, mit Hilfe derselben Anordnung zu bestimmen, womit man auch die Messungen der Intensitätsverhältnisse ausführt, so daß die optischen Bedingungen bei der Bestimmung der Durchlässigkeit der Abschwächer und bei den Messungen der Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien dieselben bleiben.

Diese Methode geht von der Voraussetzung aus, daß die Intensität des Lichtes eines kleinen Wellenlängengebietes eines kontinuierlichen Spektrums der Spaltbreite des Spektrographen proportional gesetzt werden kann. Der Spalt darf in diesem Fall nicht zu eng gemacht werden, weil sonst durch Diffraktion ein Teil des durch den Spalt hindurchgegangenen Lichtes verloren geht. In der in Fig. 3 angegebenen Anordnung wird an Stelle der Lichtquelle *Li* eine kontinuierliche konstante Lichtquelle gesetzt. Die Abschwächer werden, wie in der Fig. 3 angegeben, angebracht. Es werden dann einige Aufnahmen des kontinuierlichen Spektrums dieser Lampe gemacht, jedoch z. B. suksessiv mit relativen Spaltbreiten 100, 60 und 30.

Mit Hilfe der in Abschnitt II besprochenen Methode der Verschiebung der Schwärzungskurven kann man dann die Durchlässigkeit der verschiedenen Teile *b*, *c*, *d*, *e* und *f* der Stufenabschwächer bestimmen.

Zur Messung der Schwärzung sehr kleiner Teile einer photographischen Platte hat man ein Mikrophotometer nötig. Zum erstenmal wurde dieser Name von Hartmann (11) einem von ihm für diesen Zweck angefertigten Apparat gegeben.

b) Mikrophotometer von Hartmann.

In dem Mikrophotometer von Hartmann wird das Bild eines sehr kleinen Teils der zu untersuchenden photographischen Platte mittels eines Prismas von Lummer und Brodhun verglichen mit dem Bilde eines Teils eines photographischen Keils (eine photographische Platte, deren Schwärzung allmählich abnimmt). Bei der Messung wird durch Verschiebung des Keils die Stelle des photographischen Keils gesucht, welche gleiche Schwärzung als der untersuchte Teil der Platte hat. Der Stand des

Keils wird dann abgelesen. Durch Verschieben der photographischen Platte kann jeder Teil dieser Platte untersucht werden.

Jedoch macht ein Umstand eine Schwierigkeit, welche die Messungen sehr unsicher machen kann. Die zwei Teile des Gesichtsfeldes des Okulars sind die zwei Bilder der Platte und des Keils. Diese zwei Teile sind meistens nicht von gleichem Aussehen. Man sieht die Bilder der Silberkörner, wenn die Objektive eine starke Vergrößerung haben. Der Ausgleich des Kontrastes wird hierdurch erschwert. Diese Schwierigkeit ist in dem von Fabry und Buisson angefertigten Photometer aufgehoben.

c) Mikrophotometer von Fabry und Buisson (53).

Mit Hilfe eines Linsensystems wird das Licht einer kleinen Öffnung in dem auszumessenden Teil der Platte konzentriert. Die durch die Platte gegangenen Strahlen werden danach wieder durch eine Linse aufgefangen, welche sie aufs neue in einem Punkte konzentriert, wo man das Auge hinbringt.

Das scharfe Bild des Teils der Platte wird nicht auf die Netzhaut des Auges des Beobachters, sondern auf die Pupille projiziert. Die Oberfläche der Linse erscheint also gleichmäßig beleuchtet und das Plattenkorn bleibt unsichtbar.

Eine kleine Öffnung A (Fig. 15) wird durch eine Quecksilberlampe S beleuchtet. Das aus der Öffnung A tretende Lichtbündel verteilt sich in zwei Teile, welche bzw. die zu messende Platte H und den Rauchglaskeil W[1]) durchsetzen. Die Linsen O und L_2 geben ein scharfes Bild der Öffnung A in der Platte H, die Linsen O und L_1 in dem Rauchglaskeil. Auf diese Weise beschränkt sich die Messung auf einen sehr kleinen Teil der Platte, während die Schwärzung des Rauchglaskeils an jeder Stelle einen bestimmten Wert hat. Die beiden Lichtbündel fallen dann auf einen Lummer-Brodhun Würfel K und bilden in ein und demselben Punkt B zwei zusammenfallende Bilder der Öffnung A. In diesem Punkt B fallen die scharfen Bilder des untersuchten Teils der photographischen Platte und des Keils zusammen. Hinter B setzt der Beobachter das Auge und sieht also die gleichmäßig beleuchteten Teile der photometrischen Felder und nicht die Silberkörner der Platte.

Aus der Figur ist der Strahlengang leicht abzulesen. Durch Verschiebung des Keils werden die zwei Felder gleich hell gemacht. Die verschiedenen Stellen des Keils können an einer geteilten Skala abgelesen werden. Weil man immer Verhältnisse der verschiedenen Durchlässigkeiten (d. h. Schwärzungsdifferenzen) bestimmt, ist es gleichgültig, ob die eine Hälfte des Bündels durch Reflexion oder sonstwie eine größere Abschwächung erlitten hat als die andere Hälfte. Da der Beobachter auf diese Weise die photographische Platte, welche er ausmessen will, nicht sieht, ist es schwer auf

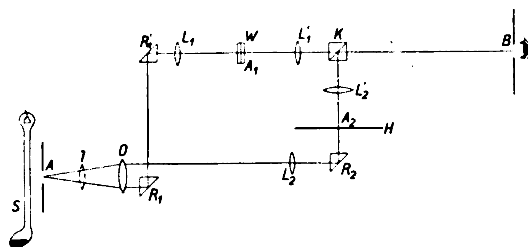


Fig. 15.

diejenige Stelle der Platte einzustellen, welche man ausmessen will. Um dies zu erleichtern, ist eine Hilfseinrichtung angebracht. An Stelle des Diaphragmas, welches verschoben werden kann, wird eine Lupe angebracht, um das Bild der photographischen Platte in B zu beobachten. Man kann den auszumessenden Teil der Platte exakt auf die gewünschte Stelle bringen, welche durch ein Fadenkreuz markiert ist. Das Diaphragma B wird dann wieder in den ursprünglichen Stand gebracht. Um die Einstellung noch weiter zu erleichtern, ist es bequem, einen größeren Teil als das Bild von A auf der Platte zu beleuchten. Dies kann man dadurch erreichen, daß man zwischen O und A eine Linse bringt, welche die Konvergenz der Strahlen ändert.

Die maximale Schwärzung des Keils ist ungefähr 2. Jedoch kann man durch Zwischenschaltung einer absorbierenden Platte, deren Schwärzung bekannt ist und sich zu der des Keils addiert, auch größere Schwärzungen messen[1]).

Die auszumessende Platte wird auf einen Rahmen gelegt, welcher in zwei zueinander senkrechten Richtungen verschoben werden kann. Zu empfehlen ist es, eine Quecksilberlampe als

1) Ein solcher Rauchglaskeil ist eine dunkelgrau gefärbte Glasplatte, die an einem Ende bedeutend dicker ist als an dem anderen, die also keilförmig geschliffen ist. War das Glas genügend gleichmäßig in der Färbung, so erhält man auf diese Weise eine sehr gleichmäßig abgestufte Skala von allen möglichen Lichtdurchlässigkeiten, die leicht in Zahlen auszudrücken ist. Da leider Rauchglas in der gewünschten Gleichmäßigkeit und neutralgrauen Färbung nicht herzustellen ist, muß man für jede Stelle des Keils die Durchlässigkeit bestimmen.

1) Der Apparat wird von Jobin, Paris geliefert.

Lichtquelle mit einem solchen Filter zu benutzen, daß nur das Licht der grünen Quecksilberlinie durchgelassen wird.

Mit diesem Apparat kann man sehr bequem Schwärzungsmessungen (speziell größere Schwärzungen, z. B. zwischen 0,5 und 3) ausführen. Für Messungen kleinerer Schwärzungen ist es weniger geeignet[1]).

Will man mit Apparaten wie oben beschrieben sehr viele Stellen einer Platte ausmessen, so ist dies selbstverständlich eine zeitraubende und ermüdende Arbeit und die Genauigkeit der Einstellung wird dadurch kleiner.

Um die großen Beschwerden solcher subjektiven Beobachtungen zu vermeiden, hat man Apparate gebaut, bei denen das Auge durch einen Apparat ersetzt ist, welcher direkt die Intensität des durchgelassenen Lichtes registrieren kann; man hat also selbstregistrierende Mikrophotometer angefertigt[2]).

d) Mikrophotometer von P. P. Koch und das Mikrophotometer von Rosenberg.

Der erste, welcher ein solches Photometer baute, war P. P. Koch (55). Das Prinzip des Kochschen Photometers besteht darin, daß die Intensität des durch die untersuchte Stelle der Platte gegangenen Lichtes durch direkte Messung mit Hilfe einer photoelektrischen Zelle bestimmt wird.

Das Licht einer Nernstlampe wird durch eine Sammellinse auf eine photographische Platte konzentriert. Das durch die Platte gegangene Licht fällt auf ein Mikroskopobjetiv, das ein scharfes Bild der photographischen Platte auf einen Spalt abbildet. Hinter diesem Spalt steht eine photoelektrische Kalium-Zelle, verbunden mit einem Saitenelektrometer. Je nach der Schwärzung der photographischen Platte, wird die Zelle durch mehr oder weniger Licht getroffen und wird dem Elektrometer ein großer oder kleiner Ausschlag gegeben. Dieser Ausschlag der Saite ist das Maß für die Schwärzung der Platte und wird auf einem empfindlichen Film photographisch registriert. Dieser Film wird mittels desselben Uhrwerkes, das die auszumessende Platte in horizontaler Richtung verschiebt, seinerseits ziemlich schnell senkrecht zur Bewegungsrichtung der Saite vorbeigezogen. Auf diese Weise wird auf dem Film eine Kurve registriert, deren Abszissen mit verschiedenen Stellen der auszumessenden Platte korrespondieren und deren Ordinaten ein Maß für die auf diesen Stellen herrschende Schwärzung geben.

Eine zweite Zelle ist der ersten entgegengeschaltet, um die durch Luftströmungen und Unregelmäßigkeit der Batterie entstehenden Schwankungen in der Lichtstärke der Lichtquelle zu kompensieren. Diese Lichtquelle ist eine Nernstlampe, welche, um genügend große Ausschläge des Elektrometers zu bekommen, überbelastet wird. Eine prinzipielle Schwierigkeit dieses Photometers liefert die Trägheit der photoelektrischen Zelle. Das Elektrometer folgt den Intensitätsänderungen des Lichtes nur sehr langsam, so daß die registrierte Intensitätsverteilung nicht die richtige ist. Man kann diesen Nachteil vermeiden durch sehr langsame Verschiebung der Platte, jedoch wird das Ausmessen einer Platte dadurch wieder sehr zeitraubend. Außerdem zeigt das Elektrometer durch die subtile Anordnung bisweilen unerwartete kleine Bewegungen. Die Saite ist äußerst empfindlich gegen Erschütterungen, so daß die Anordnung auf ein sehr solides System von Eisenträgern montiert werden muß. Dieses Photometer wird von den Askaniawerken (Bambergwerk) in Berlin-Friedenau geliefert. Die Askaniawerke liefern auch das von H. Rosenberg (55a) angegebene Photometer, dessen konstruktiver Aufbau an die Konstruktion des Hartmannschen Mikrophotometers angelehnt ist. Rosenberg hat diesen Apparat unter Berücksichtigung in erster Linie astronomischer Bedürfnisse entworfen, um die Ausmessung kleinster fokaler Sternscheibchen auf einer Platte (ca. 0,01 mm Durchmesser) möglich zu machen. In diesem Apparat wird die Photozelle ausschließlich als Nullinstrument benutzt und darüber hinaus wird auch das Elektrometer streng als Nullinstrument verwendet. Auf diese Weise wird eine hohe Genauigkeit erreicht, weil die

1) Hier möge noch auf einen speziell für Fabrikslaboratorien sehr geeigneten Apparat zur schnellen Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten bzw. Papiere hingewiesen werden, deren Eigenschaften (Kontrastwirkung, Neigung zur Schleierwirkung der verschiedenen Entwickler und Verstärker) untersucht werden müssen. Es ist der Densograph von E. Goldberg, hergestellt von der Ica-Aktiengesellschaft.

2) Von M. A. Danjou (54) ist ein Differential-Mikrophotometer angegeben worden, ein Apparat zur Bestimmung kleiner Schwärzungsdifferenzen zwischen aneinander grenzenden Stellen einer photographischen Platte. Hinter einer Linse, welche ein Bild der Platte auf eine kleine Öffnung O eines Schirms gibt, ist ein Wollaston-Prisma gestellt, welches das Bild verdoppelt. An der Stelle der Öffnung O wurden zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder von zwei kleinen Gebieten A und B der Platte zur Koinzidenz gebracht. Unmittelbar vor der Öffnung O ist ein Polariskop von Savart gestellt. Wenn die Schwärzungen in A und B gleich sind, gibt das Licht, das durch die Öffnung O geht, keine Streifen, wenn es jedoch Schwärzungsunterschiede zwischen A und B gibt, erscheinen Interferenzstreifen. Mit Hilfe einer Glassäule zwischen Wollaston und der Savartschen Platte können die Interferenzstreifen zum Verschwinden gebracht werden. Der Apparat gibt Schwärzungsunterschiede von ungefähr einem Tausendstel und wurde zur photographischen Untersuchung variabler Sterne konstruiert.

Messung frei ist von Nullpunktsverschiebungen und Empfindlichkeitsänderungen des Elektrometers.

An Stelle eines photographischen Keiles wurde ein exakt geschliffener optischer Neutralkeil als Helligkeits-Kompensator benutzt.

Eine Schwierigkeit liefern die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen der Photozelle, welche von Rosenberg eingehend untersucht worden sind. Rosenberg gibt einige Vorsichtsmaßregeln an, damit die Messungsergebnisse nicht durch diese Erscheinungen verfälscht werden.

e) Mikrophotometer von Moll (56).

Das Prinzip des von Moll angegebenen Mikrophotometers ist dasselbe wie das von Koch, aber Moll benutzt nicht eine Kombination von photoelektrischer Zelle und Elektrometer, sondern die Kombination von Thermosäule und Galvanometer. Diese Kombination hat verschiedene große Vorteile, ist schnell, sehr empfindlich und unabhängig von äußeren Störungen und Erschütterungen. Eine kurze Beschreibung des Apparates möge hier folgen. Ein gerader Draht einer Glühlampe wird durch ein Mikroskopobjektiv scharf auf die auszumessende photographische Platte abgebildet, während ein zweites Objektiv den beleuchteten Teil der Platte auf den Spalt einer Thermosäule von Moll (56 a) abbildet. Die Strahlen, welche durch den Spalt gehen und welche von einem sehr schmalen Teil der photographischen Platte herrühren, fallen auf die Lötstelle der Thermosäule; der entstehende Thermostrom wird mit Hilfe eines schnell anzeigenden Moll-Galvanometers (56 a) gemessen. Selbstverständlich reagiert die Thermosäule hauptsächlich auf Wärmestrahlen, jedoch kann die Abschwächung dieser Strahlen ebensogut als Maß für die Schwärzung dienen wie die Abschwächung sichtbarer Lichtstrahlen. Die Galvanometerausschläge werden auf einer rotierenden, mit empfindlichem Papier bespannten Trommel registriert. Die auszumessende photographische Platte ist in einen Plattenhalter geklemmt, welcher mit Hilfe einer Mikrometerschraube in einer Richtung senkrecht zum Strahlengang des Lichtbündels verschoben wird.

Für die Beschreibung der Details und der Einstellung dieses zur schnellen Ausmessung der Schwärzungen ganzer Spektren sehr bequemen, von P. J. Kipp & Zonen in Delft gelieferten Apparats sei auf die Originalmitteilung (56) verwiesen. Auch in dem registrierenden Mikrophotometer des Mount-Wilson Observatoriums (57) wird die Kombination Thermosäule mit Galvanometer benutzt.

Von W. M. Kok und P. Zeeman (58) ist ein Verfahren[1]) angegeben um die Fehler zu vermeiden, welche durch Unregelmäßigkeiten in dem Mechanismus der Registration bei selbstregistrierenden Mikrophotometern entstehen. Dadurch können solche Mikrophotometer auch zur Messung von Wellenlängenunterschieden wenig getrennter Spektrallinien (z. B. Zeeman-Komponenten einer Linie) nutzbar gemacht werden.

Mehrere Mikrophotometer sind konstruiert worden, wobei teils von der Kombination photoelektrische Zelle-Elektrometer (59), oder photoelektrische Zelle-Galvanometer (60), teils von der Kombination Thermosäule (oder Thermoelemente) und Galvanometer (61, 62) Gebrauch gemacht wurde.

Auch sind noch Photometer angefertigt unter Benutzung von Selenzellen (63) und Thalofitzellen (64) deren Gebrauch jedoch ihrer Trägheit wegen nicht zu empfehlen ist.

VI. Einige Resultate der photographischen Spektralphotometrie.

a) Intensitäten der Komponenten von Multipletts erster Stufe[2]).

Es ist selbstverständlich, daß es unmöglich ist, hier einen Überblick über alle bisherigen photographisch-spektralphotometrischen Arbeiten zu geben. Wir wollen uns auf die Untersuchungen über die Intensitätsverhältnisse der Komponenten mehrfacher Spektrallinien (65) beschränken und auf einige Arbeiten über Intensitätsverteilungen im ganzen Spektrum.

Intensitätsverhältnisse der Komponenten mehrfacher Spektrallinien.

a) Scharfe Nebenserien. Bei den Untersuchungen über die Intensitätsverhältnisse der Komponenten mehrfacher Spektrallinien haben wir absichtlich zuerst solche Liniengruppen untersucht, welche nach Bohrs Theorie korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons von ein und derselben Anfangsbahn nach verschiedenen Endbahnen. Diesem Fall begegnen wir in den Liniengruppen der scharfen Nebenserien, wo das Leuchtelektron von dem einfachen s-Niveau zum mehrfachen p-Niveau übergeht (zweifach bei den Alkalien, dreifach bei den Erdalkalien).

1) Prinzipiell wurde ein solches Verfahren schon in der Dissertation von W. J. H. Moll (Utrecht) 1907 S. 31 beschrieben.

2) Multipletts erster Stufe treten nach Landé und Heisenberg (84a) auf, wenn vom Leuchtelektron abgesehen, die in nicht abgeschlossenen Gruppen befindlichen Elektronen sämtlich in Bahnen mit $K = \frac{1}{2}$ gebunden sind.

Tabelle V. Scharfe Nebenserie der Alkalien.

Metall	i	Wellenlänge	Intens. Verh. (nicht korr.)	Intens. d. kont. Hintergrundes	Intens. Verh. (korr.)	Serie	Methode	Lichtquelle
Na	7,1 Amp.	6160 — 6154	100 : 50	3 Proz	100 : 49	$2p-3s$	*A*	Kohlebogen
„	3,5	„	100 : 52	3 Proz.	100 : 50	„	„	„
„	8	„	100 : 51	3 Proz.	100 : 49	„	„	„
Na	6,8	5153 — 5149	100 : 53	6 Proz.	100 : 50	$2p-4s$	*A*	Kohlebogen
„	4,5	„	100 : 52	3 Proz.	100 : 50	„	„	„
„	4,5	„	100 : 54	8 Proz.	100 : 50	„	„	„

Metall	Wellenlänge	Intensitäts-Verhältnis (korrigiert)	Serie	Methode	Lichtquelle
Ka	5802 — 5782	100 : 49 — 54	$2p-4s$	*A*	Kohlebogen
„	„	100 : 48 — 52	„	„	„
„	„	100 : 52 — 55	„	„	„
Ka	5339 — 5323	100 : 47	$2p-5s$	*A*	Kohlebogen
„	„	100 : 49	„	„	„
„	„	100 : 52	„	„	„
Rb	6160 — 6071	100 : 50 — 54	$2p-4s$	*B*	Kohlebogen
„	„	100 : 53	„	„	„
Cs	6034 — 5839	100 : 50	$2p-5s$	*B*	Kohlebogen
„	„	100 : 50	„	„	„

Bei solchen Liniengruppen geben die Intensitätsverhältnisse der Komponenten ohne weiteres die Verhältnisse der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten zu den verschiedenen Endniveaus. Weiterhin sind in diesem Fall die Resultate unabhängig von den Anregungsbedingungen.

Wir geben hier also erst die Resultate der Messungen der Intensitätsverhältnisse der Komponenten von

1. Dubletts der scharfen Nebenserie der Alkalien *Na, Ka, Rb* und *Cs* (65).
2. Tripletts der scharfen Nebenserie der Erdalkalien *Mg, Ca, Zn* und *Cd* (65, 66).
3. ein Triplett der scharfen Nebenserie eines Sextettsystems von *Mn* (65).
4. ein Triplett der scharfen Nebenserie eines Oktettsystems von *Mn* (65)[1].

Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe benutzt, deren Kohlen ausgebohrt und mit Salzen der zu untersuchenden Metalle oder mit den Metallen selbst gefüllt waren. Für die Untersuchung der Intensitätsverhältnisse der höheren Glieder der *Mg* und *Ca* Triplettserien wurde auch ein Niederspannungsbogen angewandt, in dem die Metalle durch Heizung zur Verdampfung gebracht wurden (66).

Die Stromstärken des *Na* und *Mg* Bogens wurden bei verschiedenen Messungen einer selben Gruppe geändert, um zu prüfen, ob Änderungen der Anregungsbedingungen auch Änderungen im Intensitätsverhältnis mit sich bringen. Eine solche Beeinflussung wurde aber nicht beobachtet.

In der Tabelle ist angegeben, ob die Methode *A* oder Methode *B* angewandt wurde.

In einigen Fällen ist die Intensität des kontinuierlichen Hintergrunds der Linien des Spektrums angegeben worden; relativ zur Intensität der stärksten Linie der zu untersuchenden Liniengruppe. Wo dies nicht der Fall ist, geben die Zahlen die bereits korrigierten Werte an.

Aus dieser Tabelle sieht man sehr deutlich, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Dublette der Alkalien gleich 2 : 1 ist, unabhängig von der Art des Metalls und der Rangnummer des Dubletts in der Serie[1]).

1) In diesem Artikel gebrauchen wir die Symbole von Paschen. Für die Einteilung der Spektren in Dublett-, Triplett-, Quartett- usw. Systeme möge auf Sommerfelds Buch „Atombau und Spektrallinien" (67) oder nach Back-Landé (68) „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur" verwiesen werden.

1) Dieses letzte Resultat ist analog dem Prestonschen Satz für die magnetische Aufspaltung der Spektrallinien.

Tabelle VI. Scharfe Nebenserie der Erdalkalien.

Metall	Wellenlänge	Intensitäts-Verhältnis (korrigiert)	Serie	Methode	Lichtquelle
Mg	5183 — 5172 — 5167	100 : 63 : 23	$2p - 2s$	*A*	Kohlebogen
"	"	100 : 63 : 23	"	"	"
"	"	100 : 63 : 23[5]	"	"	"
"	"	100 : 63 : 23	"	"	"
"	"	100 : 63 : 23	"	"	"
"	"	100 : 63 : 23	"	"	"
"	"	100 : 61 : 21	"	"	"
Ca	6162 — 6122 — 6102	100 : 62 : 20	$2p - 2s$	*B*	Kohlebogen
"	"	100 : 55 : 22[5]	"	"	"
"	"	100 : 65 : 26	"	"	"
Ca	3973 — 3957 — 3948	100 : 57 : 26	$2p - 3s$	*A*	Niedersp. Bogen
"	"	100 : 61 : 21	"	"	" "
Zn	4810 — 4722 — 4680	100 : 56 bis 59 : 20	$2p - 2s$	*B*	Kohlebogen
"	"	100 : 59 bis 62 : 19	"	"	"
"	"	100 : 62 : 22	"	"	"
"	"	100 : 58,5 : 20	"	"	"
Cd	5085 — 4799 — 4678	100 : 65 : 26	$2p - 2s$	*B*	Kohlebogen
"	"	100 : 58 : 22	"	"	"

Aus dieser Tabelle ist es deutlich, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Tripletts der scharfen Nebenserie der Erdalkalien näherungsweise gleich 100 : 60 : 20 d. h. 5 : 3 : 1 ist, unabhängig von der Art des Metalls und der Rangnummer des Tripletts in der Serie.

Interessant war nur weiter zu untersuchen, wie sich die Tripletts der scharfen Nebenserie von Quartett-, Quintett- usw. Systemen verhalten würden. In allen diesen Systemen ist der p-Term dreifach und der s-Term einfach. Professor Sommerfeld erwartete, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten eines Tripletts

bei Quartettsystemen $\frac{6}{2} : \frac{4}{2} : \frac{2}{2}$

bei Quintettsystemen $\frac{7}{2} : \frac{5}{2} : \frac{3}{2}$

bei Sextettsystemen $\frac{8}{2} : \frac{6}{4} : \frac{4}{2}$

bei Septettsystemen $\frac{9}{2} : \frac{7}{2} : \frac{5}{2}$

bei Oktettsystemen $\frac{10}{2} : \frac{8}{2} : \frac{6}{2}$ sein würde.

Es war möglich, dies für das Triplett λ 6021, 6016, 6013 von *Mn* (Sextettsystem) und für das Triplett λ 4823, 4783, 4754 von *Mn* (Oktettsystem) zu untersuchen. Die Resultate (Tabelle VII) bestätigen vollkommen Sommerfelds Erwartung.

Tabelle VII. Scharfe Nebenserie von Sextett- und Oktettsystemen.

Metall	Wellenlänge	Intensitätsverhältnisse gemessen	Intensitätsverhältnisse erwartet	Methode	Systeme	Lichtquellen
Mn	6021—6016—6013	100 : 77 : 53	100 : 75 : 50	*A*	Triplett eines Sextettsystems	Kohlebogen
Mn	6021—6016—6013	100 : 77 : 53	100 : 75 : 50	*A*		
Mn	4823—4783—4754	100 : 81 : 61	100 : 80 : 60	*B*	Triplett eines Oktettsystems	Kohlebogen
Mn	4823—4783—4754	100 : 79 : 62	100 : 80 : 60	*B*		

b) Diffuse Nebenserie. In vielen Fällen, wie bei *Na*, *Ka* und *Rb* ist das d-Niveau nicht so weit getrennt, daß man im Spektroskop das „zusammengesetzte" Dublett beobachten kann. Die beobachteten Dubletts korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons von einem nicht getrennten d-Niveau zum zweifachen p-Niveau. Die nachfolgende Tabelle gibt die Intensitätsverhältnisse der Komponenten solcher Dubletts.

Tabelle VIII. Diffuse Nebenserie.

Metall	Wellenlänge	Intensitätsverhältnisse	Serie	Methode	Lichtquelle
Na	5688—5682	100 : 50	$2p-4d$	*A*	Kohlebogen
Na	5688—5682	100 : 50	$2p-4d$	*A*	„
Na	5688—5682	100 : 50	$2p-4d$	*A*	„
Na	5688—5682	100 : 50	$2p-4d$	*A*	„
Na	5688—5682	100 : 50	$2p-4d$	*A*	„
Na	4982—4978	100 : 50	$2p-5d$	*A*	Kohlebogen
Na	4982—4978	100 : 52	$2p-5d$	*A*	„
Na	4982—4978	100 : 53	$2p-5d$	*A*	„
Ka	5832—5812	100 : 52	$2p-5d$	*A*	Kohlebogen
Ka	5832—5812	100 : 48	$2p-5d$	*A*	„
Ka	5832—5812	100 : 51	$2p-5d$	*A*	„
Ka	5359—5342	100 : 50	$2p-6d$	*A*	Kohlebogen
Ka	5359—5342	100 : 50	$2p-6d$	*A*	„
Rb	6298—6206	100 : 50	$2p-5d$	*B*	Kohlebogen
Rb	6298—6206	100 : 53	$2p-5d$	*B*	„
Rb	5724—5648	100 : 50	$2p-6d$	*B*	Kohlebogen
Rb	5724—5648	100 : 53	$2p-6d$	*B*	„
Rb	5431—5362	100 : 53	$2p-7d$	*B*	Kohlebogen
Rb	5431—5362	100 : 50	$2p-7d$	*B*	„

Diese Resultate sagen uns also, daß auch im Falle der einfachen Dubletts der diffusen Nebenserie das Intensitätsverhältnis der Komponenten dieser Dubletts gleich 2 : 1 ist, wie bei der scharfen Nebenserie, unabhängig von der Art des Metalls und der Rangnummer des Dubletts in der Serie.

Auch bei den Tripletts der diffusen Nebenserie der Erdalkalien ist das d-Niveau vielfach so wenig getrennt, daß bei nicht genügender Dispersion des Spektralapparates an Stelle zusammengesetzter Tripletts gewöhnliche einfache Tripletts auftreten. Diese Tripletts korrespondieren mit Übergängen von einem noch nicht genügend getrennten d-Niveau nach den drei p-Niveaus.

Die Tabelle IX gibt einige Meßresultate solcher Gruppen der diffusen Nebenserie von *Mg* und *Ca*.

Tabelle IX. Diffuse Nebenserie von *Mg* und *Ca*.

Metall	Serie	Wellenlänge	Intensitätsverhältnisse	Lichtquelle
Mg	$2p-3d$	3838—3832—3829	100 : 61 : 22	Niederspannungsbogen
Mg	$2p-3d$	3838 - 3932—3829	100 : 61 : 21	„
Ca	$2p-5d$	3644—3630—3624	100 : 60 : 20	Niederspannungsbogen
Ca	$2p-5d$	3644—3630—3624	100 : 60 : 22	„
Ca	$2p-5d$	3644—3630—3624	100 : 60 : 20	„
Ca	$2p-5d$	3644—3630—3624	100 : 60 : 19	„

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß auch hier, wie bei den Tripletts der scharfen Nebenserie der Erdalkalien, das Verhältnis der Komponenten einfacher Tripletts der diffusen Nebenserien der Erdalkalien gleich 100:60:20 oder 5:3:1 ist, unabhängig von der Art des Metalls und der Rangnummer des Tripletts in der Serie.

c) Bergmann-Serie der Erdalkalien. Das b-Niveau bei *Ca* ist so wenig getrennt, daß auch hier ein einfaches Triplett entsteht, das mit Übergängen des Leuchtelektrons von einem (scheinbar) einfachen b-Niveau zum dreifachen d-Niveau korrespondiert. Hier gibt das Intensitätsverhältnis der Komponenten eines solchen Tripletts also das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten des Leuchtelektrons vom b-Niveau nach den drei verschiedenen d-Niveaus.

Drei solche Gruppen der Bergmannserie haben wir bis jetzt messen können. Die Tabelle X gibt die erhaltenen Resultate.

Aus dieser Tabelle X ersehen wir, daß im Falle des einfachen Tripletts der Bergmannserie das Intensitätsverhältnis der Komponenten gleich 100:72:43 oder 7:5:3 ist, unabhängig von der Rangnummer des Tripletts in der Serie.

Tabelle X. Bergmann-Serie von *Ca*.

Metall	Wellenlänge	Intensitätsverhältnisse	Serie	Lichtquelle
Ca	4585—4581—4578	100 : 72 : 44,5	$3d-4b$	Kohlebogen und *Ca*-Niederspannungsbogen
Ca	4585—4581—4578	100 : 72 : 44	$3d-4b$	
Ca	4585—4581—4578	100 : 74 : 47	$3d-6b$	
Ca	4098—4094—4092	100 : 72 : 42	$3d-5b$	*Ca*-Niederspannungsbogen
Ca	4098—4094—4092	100 : 72 : 44,5	$3d-5b$	„
Ca	4098—4094—4092	100 : 72 : 45	$3d-5b$	„
Ca	3875—3872—3870	100 : 72 : 43	$3d-6b$	*Ca*-Niederspannungsbogen

Tabelle XI. Die inneren Quantenzahlen *J* der Multiplettermen nach Landé.

s	$\frac{1}{2}$							Singuletts
p		$\frac{3}{2}$						
d			$\frac{5}{2}$					
b				$\frac{7}{2}$				
s		$\frac{1}{2}$						Tripletts
p	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$					
d		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$				
b			$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$			
s			$\frac{5}{2}$					Quintetts
p		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$				
d	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$			
b		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$		
s				$\frac{7}{2}$				Septetts
p			$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$			
d		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$		
b	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	

1							Dubletts	*s*
1	2							*p*
	2	3						*d*
		3	4					*b*
		2					Quartetts	*s*
	1	2	3					*p*
	1	2	3	4				*d*
		2	3	4	5			*b*
		3					Sextetts	*s*
	2	3	4					*p*
1	2	3	4	5				*d*
1	2	3	4	5	6			*b*
			4				Oktetts	*s*
		3	4	5				*p*
	2	3	4	5	6			*d*
1	2	3	4	5	6	7		*b*

Bekanntlich hat Landé (69) jedes Niveau charakterisiert durch innere Quantenzahlen *J*, mit Hilfe deren er die anomalen Zeeman-Aufspaltungen beschreiben konnte. Die Tabelle XI gibt für die verschiedenen Multipletterme die zugehörigen inneren Quantenzahlen wieder.

Wenn wir die Intensitätsverhältnisse der Komponente des Dubletts und Tripletts der scharfen Nebenserie mit diesen inneren Quantenzahlen vergleichen, so sehen wir, daß das Intensitätsverhältnis der Dublett- und Triplettkomponenten der scharfen Nebenserien gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen *J* des Endniveaus ist (Regel I). Statt der Benutzung der Landéschen inneren Quantenzahlen *J* kann man auch die Intensitätsverhältnisse der Komponenten einer Mehrfachlinie mit den Sommerfeldschen Zahlen beschreiben. Bei der Kombination eines Mehrfachterms mit einem Einfachterm verhalten sich die Intensitäten also, wie die „Quantengewichte" $2j+1$ (nach Sommerfeld) oder $2J$ (nach Landé) des Mehrfachterms, d. h. wie die Anzahl Termaufspaltungen im anomalen Zeemaneffekt.

Diese Regel bleibt auch richtig in den Fällen,

wo die Anfangsniveaus mehrfach, aber so wenig getrennt sind, daß der Spektrograph die betreffende Multiplizität nicht auflösen kann. Wir sahen ja, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Dubletts der diffusen Nebenserie der Alkalien gleich 2 : 1 ist, wenn die Trennung der *d*-Niveaus zu klein ist, um aufgelöst zu werden. Wenn das *d*-Niveau zu wenig getrennt ist, um beobachtbare Auflösung der Linien zu bekommen, sieht man in der diffusen Nebenserie, wegen der Duplizität des *p*-Niveaus zwei Komponenten, deren Intensitäten sich wie 2 : 1 verhalten, d. h., daß auch hier das Intensitätsverhältnis durch das Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Endniveaus gegeben wird.

Wie wir aus den Tabellen IX und X sehen, gilt dasselbe für die einfachen Tripletts der diffusen und Bergmann-Serien der Erdalkalien.

Bei den in Tabelle IX gegebenen Tripletts der diffusen Nebenserie ist das *d*-Niveau nicht genügend getrennt, um in dem von uns benutzten Spektroskop Auflösung des zusammengesetzten Tripletts zu geben. Wir haben hier also mit einem Triplett zu tun, welches mit Übergängen des Leuchtelektrons von einem (scheinbar) einfachen *d*-Niveau zu drei verschiedenen *p*-Niveaus korrespondiert. Auch hier wird das Intensitätsverhältnis 100 : 60 : 20 der drei Linien durch das Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Endniveaus wiedergegeben.

In den in Tabelle X genannten Tripletts der Bergmannserie haben wir es mit Liniengruppen zu tun, die mit Übergängen des Leuchtelektrons aus einem (scheinbar) einfachen (noch nicht getrennten) *b*-Niveau zu drei verschiedenen *d*-Niveaus korrespondieren. Das beobachtete Intensitätsverhältnis 100 : 72 : 43 oder 7 : 5 : 3 ist auch jetzt gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Endniveaus.

In all diesen genannten Fällen sind einige der Komponenten komplex aber nicht aufgelöst. Ihre Intensität ist darum gleich der Summe der nicht getrennten Linien. Wir sehen also:

Die Summe der Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie, welche korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons nach einem selben Endzustand, verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen *J* dieser Endniveaus (Regel II).

Die Frage war nun: bleibt diese Regel auch gültig für diejenigen Fälle, wo wir mit solchen Mehrfachlinien der diffusen und Bergmann-Serie zu tun haben, bei denen die Komplexstruktur der zusammengesetzten Dubletts und Tripletts durch den Spektralapparat wohl aufgelöst werden kann?

Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten solcher Liniengruppen wurden ausgemessen für:

1. Das zusammengesetzte Dublett (2*p*—6*d*) von *Cs* λ 6217, 6213, 6010.
2. Das zusammengesetzte Triplett (2*p*—4*d*) von *Ca* λ 4456,61; 4455,88; 4454,77; 4435,67; 4434,95; 4425,43.
3. Das zusammengesetzte Triplett (3*d*—4*b*) von *Sr* λ 4893,12; 4892,69; 4892,03; 4869,19; 4868,74; 4855,08.

Die Meßresultate werden in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle XII.

1. Zusammengesetztes Dublett (2*p*—6*d*) von *Cs*.

Wellenlänge	6217	6212	6010	Methode
Intensitätsverhältnis	12	100	55	*B*
	13	100	55	*B*
	14	100	55	*B*

2. Das zusammengesetzte Triplett (2*p*—4*d*) von *Ca*.

Wellenlänge	4456,61	4455,88	4454,77	4435,67	4434,95	4425,43
Intensitätsverhältnis	< 1	18	100	19	54	26
"	< 1	18	100	19	53	25
"	< 1	18	100	19	54	26
"	< 1	19	100	20	54	24

3. Das zusammengesetzte Triplett (3*d*—4*b*) von *Sr*.

Wellenlänge	4893,12	4892,69	4892,03	4869,19	4868,74	4855,58	Methode
Intensitätsverhältnis	< 1	9	100	9	71	49	*B*
"	< 1	9	100	9	67	47	*B*

Prüfen wir jetzt die Regel II für diese Fälle. Die Summe der Intensitäten der Linien 6212 und 6217 des zusammengesetzen Dubletts von *Cs* verhält sich zu der Intensität der Linie 6060 wie 113 : 55 oder nahezu wie 2 : 1, also gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Endniveaus.

Nennen wir die Summe der relativen Intensitäten der Linien des *Ca*-Tripletts $2p-4d$, welche mit Übergängen des Leuchtelektrons nach dem Niveau p_1 korrespondieren S_{p_1}, die Summe der relativen Intensitäten der Linien, welche mit Übergängen nach p_2 korrespondieren, S_{p_2} und S_{p_3} die Intensität der Linie, welche p_3 als Endniveau hat, so sehen wir, daß $S_{p_1}:S_{p_2}:S_{p_3} = 119:73:25$ oder näherungsweise:

$$S_{p_1}:S_{p_2}:S_{p_3} = 5:3:1.$$

Auf ähnliche Weise sehen wir, wenn wir die Summe der relativen Intensitäten der Linien mit d_1-Niveau als Endniveau S_{d_1}, mit d_2-Niveau als Endniveau S_{d_2} und mit d_3 als Endniveau S_{d_3} nennen, daß beim Triplett $3d-4b$ von S_d näherungsweise

$$S_{d_1}:S_{d_2}:S_{d_3} = 7:5:3,$$

also gleich dem Verhältnis zwischen den inneren Quantenzahlen der Endniveaus ist. Wir sehen also, daß in allen diesen drei Fällen die Regel II gültig ist.

Wenden wir uns jetzt den Liniengruppen der H.S. zu. Die Komponenten solcher Liniengruppen korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons von verschiedenen Anfangsniveaus zu einem und demselben Endniveau. Wir denken hier z. B. an das Dublett der H.S. des *Na* (*D*-Linien des Natriums). Das Intensitätsverhältnis 2 : 1 der *D*-Linien des *Na* wurde schon von Gouy (70) gemessen. Für das Intensitätsverhältnis des Dubletts $1s-3p$ der H.S. von *Cs* (λ 4555,26—4593,16) wurde vom Verfasser das Verhältnis 100 : 48 bis 55 gefunden, also näherungsweise 2 : 1.

Richtige Messungen des Intensitätsverhältnisses der Liniengruppen der H.S. werden durch die Selbstumkehrung der Linien stark erschwert. Je kleiner die Dichte des emittierenden Gases, um so mehr nähert sich das Intensitätsverhältnis der Komponenten des Dubletts der H.S. dem Werte 2 : 1.

Frerichs (71) fand für das violette Kaliumdublett λ 4044 bis 4047 Å.-E., das als Verunreinigung in einem anderen Spektrum auftrat, das Intensitätsverhältnis 100 : 50.

In der Fig. 16 ist ein solches Dublett der H.S. schematisch dargestellt. Die in die Pfeile gedruckten Zahlen geben das Intensitätsverhältnis der Linien wieder.

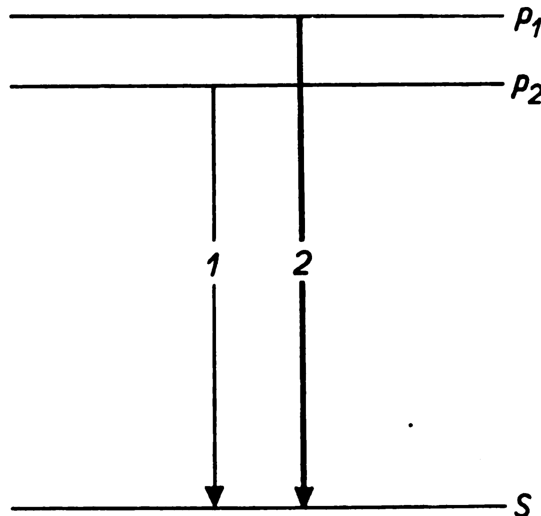


Fig. 16.

Die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus sind 2 und 1. Es scheint also, daß für die Hauptserie das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Dubletts gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus ist. Diese Behauptung wird durch die bolometrischen Intensitätsmessungen von Paschen (72) für die Komponenten des Tripletts $2s-3p$ von *Hg* bestätigt. Die Intensitätsangaben von Paschen geben für diese Linien das Verhältnis

$$100:60:20 = 5:3:1,$$

also gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen J der Anfangsniveaus p_1, p_2 und p_3.

Vom Verfasser ist noch gemessen das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Liniengruppe 5208,42; 5206,15; 5204,51 von *Cr*. Das Meßresultat gab das Verhältnis 100 : 72 : 45. Diese Liniengruppe ($1s^a-2p^a$) gehört zum Quintettsystem des *Cr*. Die J-Werte der Anfangsniveaus sind $\frac{7}{2}:\frac{5}{2}:\frac{3}{2}$. Auch hier wird das Intensitätsverhältnis der Komponenten durch das Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus wiedergegeben. Als Gegenstück zur Regel I können wir also sagen:

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten mehrfacher Spektrallinien der Hauptserie ist gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen J der Anfangsniveaus des Atoms (Regel III).

Neuerdings sind von H. Jakob (Naturwissenschaften *13*, 906, 1925) die Dubletts höherer Glieder der Alkalihauptserie in Emission gemessen worden. Als Lichtquelle wurde eine Knallgasflamme von sehr geringer Schichtdicke benutzt. Die

Konzentration der eingeführten Salzlösungen wurde möglichst klein gehalten.

Die Resultate von H. Jakob, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, zeigen, daß die Regel III auch an höheren Gliedern der Alkalihauptserie erfüllt ist.

Metall	Serie	Wellenlänge	Konzentration der Lösung	Int. Verh.	Mittl. Fehler einer Aufnahme
K	$1s-3p$	4044—4047	0,5 proz.	0,02	+0,03
Rb	$1s-3p$	4202—4215	0,2 „	2,02	±0,02
			0,5 „	2,00	±0,03
			1,0 „	2,02	±0,04
			4,0 „	2,03	±0,06
Cs	$1s-3p$	4555—4593	2,0 „	2,02	±0,05
			2,0 „	2,00	±0,03
	$1s-3p$	3876—3888	4,0 „	2,05	+0,03
			4,0 „	2,03	+0,04
			4,0 „	1,92	+0,06
			8,0 „	2,04	±0,04

Da die Anfangsniveaus bei der Hauptserie dieselbe Rolle spielen als die Endniveaus im Falle der scharfen Nebenserie, haben Burger und Verfasser (73) die folgende Regel für die Intensitäten mehrfacher Spektrallinien geprüft.

Die Summe der Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie, die mit Übergängen des Leuchtelektrons von demselben Anfangsniveau korrespondieren, verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen J dieser Anfangsniveaus (Regel IV).

Wir behaupten, daß die Intensitäten der Komponenten jeder Mehrfachlinie sowohl der Regel II als der Regel IV gehorchen müssen.

Die Regel II haben wir schon an einigen Beispielen geprüft. Jetzt wollen wir sehen, ob auch die Regel IV durch die Messungen bestätigt wird.

In der folgenden Tabelle geben wir einen Überblick über die Werte der relativen Intensitäten des zusammengesetzten Tripletts $2p-4d$ des Calciums.

Tabelle XIII.

$^3p_1\left(\frac{5}{2}\right)$	1	18	100
$^3p_2\left(\frac{3}{2}\right)$	19	54	0
$^3p_3\left(\frac{1}{2}\right)$	25	0	0
	$^3d_3\left(\frac{3}{2}\right)$	$^3d_2\left(\frac{5}{2}\right)$	$^3d_1\left(\frac{7}{2}\right)$

Die J-Werte sind neben den Symbolen der Niveaus angegeben. Die Regel II sagt, daß die Summe der Werte der Horizontalreihen sich verhalten wie die J-Werte $\frac{5}{3}:\frac{3}{2}:\frac{1}{2}$ der p-Niveaus; die Regel IV sagt, daß die Summen der Werte in den Vertikalreihen sich verhalten wie die J-Werte $\frac{7}{2}:\frac{5}{2}:\frac{1}{2}$ der d-Niveaus. Die Regel II haben wir für diesen Fall schon geprüft; nach Regel IV muß also:

$$(1+19+25):(18+54):100=3:5:7.$$

sein.

Die Übereinstimmung ist, wenn wir bedenken, daß die Intensität der stärkeren Linien immer etwas gedrückt wird, durch die Selbstumkehrung genügend. Auch in anderen Fällen werden die Summenregeln durch die Meßresultate gestützt.

Fraglich ist noch, inwieweit die Summenregeln gültig bleiben, wenn die Anfangsniveaus weit getrennt sind. Das Intensitätsverhältnis wird in diesen Fällen von den Anregungsbedingungen abhängig sein, z. B. im Falle der Erregung durch Elektronenstöße von der Geschwindigkeit der Elektronen, insbesondere wenn die Voltgeschwindigkeit der Elektronen ungefähr gleich der Anregungsspannung der betreffenden oberen Niveaus ist.

Die vier bisher genannten Intensitätsregeln sind also:

I. Das Intensitätsverhältnis der Dublett- und Triplettkomponenten der scharfen Nebenserien ist gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen J der Endniveaus.

II. Die Summe der Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie, welche korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons nach einem selben Endzustand verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen J dieser Endniveaus.

III. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten mehrfacher Spektrallinien der Hauptserie ist gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen J der Anfangsniveaus.

IV. Die Summe der Intensitäten der Komponenten einer Mehrfachlinie, die mit Übergängen des Leuchtelektrons vom demselben Anfangsniveau korrespondieren, verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen J dieser Anfangsniveaus[1]).

Im einfachen Falle der zusammengesetzten Dubletts sind die Regeln II und IV genügend, um die relative Intensität jeder Komponente

1) Diese Regeln bleiben auch gültig im Falle der Dubletts und zusammengesetzter Dubletts der Funkspektren der Erdalkalien (66a).

des zusammengesetzten Dubletts eindeutig zu bestimmen.

Die folgende Tabelle gibt das Resultat der Berechnung für eine willkürliche azimutale Quantenzahl k des Endniveaus. Die azimutale Quantenzahl des Anfangsniveaus ist dann $k+1$. Setzt man $k = 1, 2, 3 \ldots$, so bekommt man bzw. die Intensitätsverhältnisse der Komponenten der sp-, pd-, db-Serien.

Tabelle XIV.

$\frac{k}{2k-1}$	$\frac{1}{(2k-1)(2k+1)}$	$\frac{2k^2+k-1}{(2k-1)(2k+1)}$
$\frac{k-1}{2k-1}$	$\frac{2k^2-k-1}{(2k-1)(2k+1)}$	0
	$\frac{k}{2k+1}$	$\frac{k+1}{2k+1}$

Die J-Werte der zwei Anfangsniveaus sind k und $k+1$, der zwei Endniveaus $k-1$ und k. In der Tabelle XIV sind statt dieser Quantenzahlen relative Quantenzahlen eingeführt, welche J als Zähler und die Summe der J-Werte aller Anfangs- bzw. Endniveaus als Nenner haben. In einer solchen Tabelle muß dann nach unseren Regeln die Summe der Intensitäten in jeder Reihe oder Kolonne gleich der relativen Quantenzahl, neben bzw. unter der Reihe oder Kolonne sein. Wenn wir den Wert $k = 2$ für die pd-Serie in die Tabelle XIV einführen, finden wir also nach unseren Regeln als berechnete Werte für die relativen Intensitäten der Komponenten des zusammengesetzten Dubletts der pd-Serie:

Tabelle XV.

$p_1 \left(\frac{2}{3}\right)$	1	9
$p_2 \left(\frac{1}{3}\right)$	5	0
	$d_2 \left(\frac{2}{5}\right)$	$d_1 \left(\frac{3}{5}\right)$

In dieser Tabelle sind nur die Zähler der Brücke von Tabelle XIV gedruckt, der gemeinsame Nenner $(2k-1)(2k+1) = 3 \times 5 = 15$ ist fortgelassen. Nach den Regeln II und IV würden also die Intensitäten der drei Komponenten der zusammengesetzten Dubletts der der pd-Serie sein:

$$9:5:1 = 100: \pm 55 \pm 11.$$

Das Experiment hat für Cs gegeben:

$$100:55:13,$$

also eine genügende Übereinstimmung.

Im allgemeinen sind die Regeln II und IV nicht genügend, um die Intensität jeder Komponente eines Multipletts eindeutig zu bestimmen. Zum Beispiel im Falle des zusammengesetzten Tripletts müssen die Verhältnisse der Intensitäten von sechs Komponenten bestimmt werden, d. h. die Anzahl der unbekannten Größen ist fünf.

Die Regeln II und IV geben jede das Verhältnis der drei betreffenden Summen, d. h. zusammen geben sie vier Gleichungen, also eine Gleichung zu wenig.

In der Originalmitteilung von Burger und Verfasser wurde zur vollständigen Beschreibung der Intensitäten aller Linien eines Multipletts eine weitere Regel gegeben, welche zusammen mit der Summenregel gestattete, die Intensitäten zu berechnen. In ihrer ursprünglichen Form (bei gewisser Normierung wurde die schwächste Komponente 1 gesetzt) ist diese Zusatzregel jedoch nicht aufrecht zu halten.

Von verschiedenen Seiten ist zur Vervollständigung der oben formulierten Intensitätsregeln auf das Korrespondenzprinzip hingewiesen worden (74, 75, 76, 77). Dieses Korrespondenzprinzip kann wohl nicht die Summenregeln ersetzen, wurde aber als heuristisches Prinzip benutzt. Ornstein und Burger (74), Sommerfeld und Hönl (77) stützen ihre Anwendung des Korrespondenzprinzips auf das Intensitätsproblem auf eine Arbeit von Sommerfeld und Heisenberg (78). In dieser Arbeit wurde von der Sommerfeldschen Modellvorstellung des Atoms ausgegangen, nach der das Impulsmoment des Atoms sich vektoriell zusammensetzt aus dem Impulsmoment j_s des unangeregten s-Zustandes und dem hinzukommenden Moment j_a der Anregung.

Fermi (79) und R. de L. Kronig (76) und H. N. Russell (76a) stützen ihre Betrachtungen auf das Landésche R.K.J.-Schema. Es ist fraglich, ob bei dem heutigen Stand der Atomtheorie die endgültige theoretische Lösung des Problems zu geben ist. Jedenfalls ist es sehr wichtig, experimentell die Intensität der Multiplettstrukturen weiter zu verfolgen. Speziell diejenigen Fälle müssen näher untersucht werden, bei denen die Anfangsniveaus weit getrennt sind, zur Prüfung, ob auch in diesem Fall die Summenregeln gültig bleiben.

Ornstein und Burger sowie Sommerfeld und Hönl haben die Summenregeln auch für die pp'-, dd'- usw. Gruppen angewandt, bei denen zwei Elektronen gleichzeitig bei dem Emissionsprozeß beteiligt sind. Die bisher veröffentlichten Resultate, betreffend die dd'-Gruppe (λ 5600) von Ca (vom Verfasser gemessen) und der dd'-Gruppe von Chrom (gemessen von Frerichs (71)), sind hiermit nicht streitig, aber vorläufige Resultate des Verfassers, betreffend die pp'-Gruppe (λ 2995—3010 Å.-E.) scheinen zu zeigen, daß

die Energieverteilung in diesen Gruppen sehr stark von den Anregungsbedingungen abhängig ist. Weitere Untersuchungen auch in dieser Hinsicht wären sehr erwünscht.

G.H. Dieke (76b) hat mit Hilfe der Summenregeln die Intensitäten in Bandenspektren berechnet.

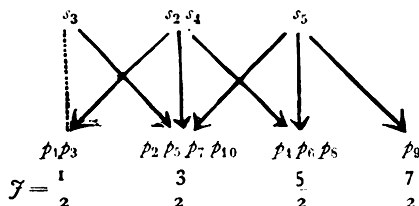
Die Summenregeln für die relativen Intensitäten der Komponenten von Multipletts sind von verschiedenen Seiten verallgemeinert zur Vorhersage der relativen Intensitäten der Zeemankomponenten einer magnetisch aufgespaltenen Spektrallinie. Auf die theoretischen Betrachtungen in dieser Richtung wollen wir hier nicht eingehen. Wir verweisen hierfür auf die Arbeiten von Ornstein[1]) und Burger (80), H. Hönl (81) und R. de L. Kronig und Goudsmit (82).

Eine experimentelle Prüfung im Falle des Zinktripletts λ 4810, 4722 und 4680 Å finden wir in einer Arbeit von L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. C. van Geel (83) ausgeführt. Die experimentell gefundenen Werte stimmen gut mit den theoretischen überein[2]).

b) Intensitäten der Komponenten von Multipletts „zweiter Stufe" des Neons.

Landé (84) hat gezeigt, daß das Neonspektrum ein sogenanntes „Spektrum zweiter Stufe" ist, welches im Bau sehr viel von den bekannten Spektren von *Na, Mg, V, Mn, Fe* verschieden ist. Solche Spektren „höherer Stufe" treten nach Landé und Heisenberg (84a) auf, wenn der Atomrumpf Elektronengruppen mit $K \geq 2$ mit restierendem Impulsmoment besitzt. Landé hat auch für solche Spektren die Termstruktur und den Zeemaneffekt beschrieben. Jeder Term wurde charakterisiert durch innere Quantenzahlen J, wie in Tabelle XVI wiedergegeben wird.

Tabelle XVI.



1) Siehe auch den Vortrag von Prof. Ornstein in der „Physical Soc. of London" (Proceedings Phys. Soc. **37**, 343, 1925).

2) Anmerkung bei der Korrektur: W. C. van Geel (Zeitschr. für Phys. **33**, 836, 1925) hat vor kurzem die Regeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien noch weiter geprüft an Beispielen im Oktettsystem (*Mn*), Septettsystem (*Cr*) und Quintettsystem (*Cr*).

Vom Verfasser (85) wurde mittels der Methode B das Intensitätsverhältnis der Neonlinien der Hauptserie sp einer Neonsäule gemessen.

Das Resultat findet man in Tabelle XVII.

Tabelle XVII.

λ	Serie	Intensität
8082,460	$2s_2-2p_{10}$	2
7438,885	$2s_3-2p_{10}$	1
7245,165	$2s_4-2p_{10}$	20
7173,938	$2s_2-2p_8$	5
7032,410	$2s_3-2p_{10}$	20
7024,043	$2s_2-2p_7$	2
6929,465	$2s_2-2p_6$	26
6717,042	$2s_2-2p_5$	19,5
6678,275	$2s_2-2p_4$	31,5
6652,093	$2s_2-2p_3$	+0,1
6598,953	$2s_2-2p_2$	17
6532,881	$2s_3-2p_7$	15
6506,527	$2s_4-2p_8$	39,5
6402,246	$2s_5-2p_9$	100
6382,991	$2s_4-2p_7$	32,5
6334,428	$2s_5-2p_8$	34
6304,789	$2s_4-2p_6$	10
6266,495	$2s_3-2p_5$	16
6217,279	$2s_5-2p_7$	10
6163,594	$2s_3-2p_2$	10,5
6143,061	$2s_5-2p_6$	34
6128,457	$2s_4-2p_5$	+0,1
6096,162	$2s_4-2p_4$	20,5
6074,337	$2s_4-2p_3$	15
6029,999	$2s_4-2p_2$	4
5975,534	$2s_5-2p_5$	3
5944,834	$2s_5-2p_4$	17,5
5881,896	$2s_5-2p_2$	9
5852,475	$2s_2-2p_1$	14
5400,556	$2s_4-2p_1$	1

Werden auf diesen Fall der Hauptserie des Neons die Summenregeln angewandt, so findet man summierend nach den Anfangszuständen:

Die Summen der Intensitäten der Linien, welche korrespondieren mit Übergängen aus den Niveaus

p_1 ist $P_1 = 15$
p_2 „ $P_2 = 40,5$
p_3 „ $P_3 = 15$
p_4 „ $P_4 = 69,5$
p_5 „ $P_5 = 38,5$
p_6 „ $P_6 = 70$
p_7 „ $P_7 = 59,5$
p_8 „ $P_8 = 78,5$
p_9 „ $P_9 = 100$
p_{10} „ $P_{10} = 43$

Summierend nach denselben Endzuständen finden wir:

Die Summen der Intensitäten der Linien, welche korrespondieren mit Übergängen nach

s_5 ist $S_5 = 227,5$
s_4 „ $S_4 = 142,5$
s_2 „ $S_2 = 112$
s_3 „ $S_3 = 42,5$

Der Mittelwert $P_{4,6,8}$ der Summen P_4, P_6, P_8 (Anfangsniveaus mit gleichem $J=\frac{5}{2}$) ist $\overline{P}_{4,6,8}=73$, der den Summen P_2, P_5, P_7, P_{10} (Anfangsniveau mit gleichem $J=\frac{3}{2}$) ist $\overline{P}_{2,5,7,10}=45$, der den Summen P_1 und P_3 (Anfangsniveau mit gleichem $J=\frac{1}{2}$) ist $\overline{P}_{1,3}=15$.

Wir sehen also:

$$P_9:\overline{P}_{4,6,8}:\overline{P}_{2,5,7,10}:\overline{P}_{1,3}= \\ =100:73:45:15=7:5:3:1.$$

Vergleichen wir diese Werte mit den in der Tabelle XVII angegebenen inneren Quantenzahlen der p-Niveaus, so sieht man, daß die Verhältnisse $P_9:\overline{P}_{4,6,8}:\overline{P}_{2,5,7,10}:\overline{P}_{1,3}$ sehr gut wiedergegeben werden durch das Verhältnis der inneren Quantenzahlen des p-Niveaus.

Auf analoge Weise finden wir in Beziehung auf die Endniveaus:

$$S_5:\overline{S}_{2,4}:S_3=227{,}5:127:42{,}5=5:3:1,$$

also gleich dem Verhältnis der inneren Quantenzahlen der Endniveaus ($\overline{S}_{2,4}$ ist der Mittelwert der Summen S_2 und S_4)[1]).

Es zeigt sich also, daß unter Anregungsbedingungen, wie in der von uns benutzten Neonsäule, die Summenregeln auch in diesen Fällen gültig sind (wenn, wie Landé schon erwartete, die Mittelwerte gebildet werden, wie wir oben angegeben haben).

Nun hat Hertz (86) gezeigt, daß bei Anregung des Neonspektrums durch Elektronstöße mit Elektronengeschwindigkeiten ungefähr gleich der Anregungsspannung der $2p$-Niveaus, die Intensitätsverteilung im Spektrum sich sehr stark ändert, wenn die Elektronengeschwindigkeiten um 0,1 variiert werden. Z. B. ist die relative Intensität der gelben Linie λ 5852 abhängig von der Anregungsspannung. Nach Paschens Serienschema ist die Anregungsspannung dieser Linie 0,4 Volt höher als die der Linien λ 6143, 6402 und 6506. Die gelbe Linie fehlt ganz und gar bei der kleinsten Spannung, die nötig ist, um diese Linien anzuregen. Wird die Spannung einige Zehntel Volts erhöht, so erscheint diese Linie und übertrifft visuell bald die anderen an Intensität. Im Falle der von uns benutzten Neonsäule war die Intensität der gelben Linien λ 5852 viel schwächer als die der roten Linie λ 6402 (etwa 14 Proz.).

Interessant wäre es, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen man mittels Anregung durch Elektronenstöße dieselbe Energieverteilung bekommt wie in der Neonsäule, also eine Energieverteilung, bei der den Summenregeln von Burger-Dorgelo Genüge getan wird.

Nicht nur im Falle des Neonspektrums, sondern allgemein bei Multipletts, wo die Anfangsniveaus bedeutend getrennt sind, wird das Intensitätsverhältnis bei Anregung durch Elektronenstöße stark abhängig sein von der Elektronengeschwindigkeit, wenn die benutzten Anregungsspannungen in der Nähe der kritischen Spannungen der Linien liegen (analog auch bei Röntgenspektren).

c) Intensitäten der Röntgenlinien.

Im Anschluß an die Resultate der experimentellen und theoretischen Arbeiten über das Intensitätsverhältnis der Komponenten mehrfacher Spektrallinien der optischen Spektren ist es interessant, jetzt auch die Röntgenlinien zu betrachten.

Auch in diesem Gebiet sind die Resultate teilweise auf photographisch-photometrischem Wege gefunden (über die Methoden des photographisch-photometrischen Verfahrens im Röntgengebiet s. Abschnitt VII), teilweise aber auch durch Messungen mit Hilfe von Ionisationskammern. Sowohl Coster und Goudsmit (87) als auch Sommerfeld (88) haben die Intensitätsregeln von Burger und Dorgelo an dem vorhandenen Material im Röntgengebiet geprüft.

In beiden Arbeiten geht man aus vom folgenden Schema:

Röntgenterm .	K;	L_{11},	L_{21},	L_{22};	M_{11},	M_{21},	M_{22},	M_{32},	M_{33}.
	K;	L_{I},	L_{II},	L_{III};	M_{I},	M_{II},	M_{III},	M_{IV},	M_{V}.
n_{kj}	1_{11};	2_{11},	2_{21},	2_{22};	3_{11},	3_{21},	3_{22},	3_{32},	3_{33}.
Optischer Term	$1s$;	$2s$,	$2p_1$,	$2p_2$;	$3s$,	$3p_1$,	$3p_2$,	$3d_2$,	$3d_3$.

Röntgenterm .	N_{11},	N_{21},	N_{22},	N_{32},	N_{33},	N_{43},	N_{44}.
	N_{I},	N_{II},	N_{III},	N_{IV},	N_{V},	N_{VI},	N_{VII}.
n_{kj}	4_{11},	4_{21},	4_{22},	4_{32},	4_{33},	4_{43},	4_{44}.
Optischer Term	$4s$,	$4p_1$,	$4p_2$,	$4d_2$,	$4d_3$,	$4f_3$,	$4f_4$.

1) R. de L. Kronig (85a) gibt in dieser Hinsicht sehr interessante theoretische Überlegungen in einem kürzlich erschienenen Artikel in der Zeitschr. f. Physik.

In der ersten Zeile steht die Bezeichnung der Röntgenniveaus, wie sie in der vierten Auflage des Buches von Sommerfeld benutzt wurde. In der zweiten Zeile finden wir die Bezeichnung der Niveaus nach Landé. In der dritten Zeile sind die die Niveaus charakterisierenden Quantenzahlen angegeben. Die Hauptquantenzahl n spielt für die Intensitätsfragen keine Rolle, k ist die azimutale und j die innere Quantenzahl.

In der vierten Zeile steht die Paschensche Bezeichnung der entsprechenden optischen Terme, d. h. solche Terme, welche durch dieselben Quantenzahlen k und j charakterisiert sind wie die darüberstehenden Röntgenterme, jedoch mit deer Abweichung, daß die Indizes bei $p, d, f\ldots$ direkt gleich den betreffenden inneren Quantenzahlen gesetzt sind.

Vor allem interessieren uns die Fälle, in denen einer der kombinierenden Terme einfach ist, d. h. die Fälle, in denen p- und s-Terme kombinieren. In Analogie mit den optischen ps-Dubletts sollten diese Komponenten solcher Röntgendubletts das Intensitätsverhältnis 100 : 50 oder 2 : 1 zeigen.

Dieses Intensitätsverhältnis können wir also erwarten bei den folgenden Röntgendubletts:

I. K-Spektrum: Linientype $1s-np$

KL_{III} und KL_{II} (k_{α_1} und k_{α_2} nach der Siegbahnschen Bezeichnung)
KM_{III} und KM_{II} (k_{β_1} doppelt „ „ „ „)
KN_{III} und KN_{II} (k_{β_2} doppelt „ „ „ „)

II. L-Spektrum: Linientype $2s-np$

L_IM_{III} und L_IM_{II} (L_{β_3} und L_{β_4} nach der Siegbahnschen Bezeichnung)
L_IN_{III} und L_IN_{II} (L_{γ_3} und L_{γ_2} „ „ „ „

III. L-Spektrum: Linientype $2p-ns$

$L_{III}M_1$ und $L_{II}M_I$ (L_l und L_η nach der Siegbahnschen Bezeichnung)
$L_{III}N_1$ und $L_{II}N_I$ (L_{β_6} und L_{γ_5} „ „ „ „)
$L_{III}O_1$ und $L_{II}O_I$ (L_{β_7} und L_{γ_8} „ „ „ „)

Von der Gruppe I wurde das Intensitätsverhältnis von K_{α_1} und K_{α_2} gemessen. Siegbahn und Začek fanden mit der photographischen Methode bei Fe, Cu und Zn das Verhältnis 100 : 50. Dasselbe Verhältnis ergaben die Messungen mit der Ionisationsmethode von Duane und Stenström für W und von Duane und Patterson für Mo.

Unter Benutzung großer Dispersion wurde die Doppellinie K_{β_1} von de Broglie für Rh und W getrennt. Genaue Intensitätsmessungen der Komponenten sind nicht angestellt, jedoch ist die Bemerkung, welche de Broglie über die relativen Intensitäten der zwei Komponenten macht, mit dem Verhältnis 2 : 1 nicht im Widerspruch.

Die K_{β_2}-Linie ist noch nicht getrennt. Die Resultate der Messungen für die Dubletts der Gruppe II stimmen weniger gut mit der Erwartung überein; wohl ist die Linie L_{β_3} stärker als L_{β_4} und L_{γ_3} stärker als L_{γ_2}. Die Messungen von Duane und Patterson lieferten $L_{\beta_3}:L_{\beta_4} = 15:9$ und $L_{\gamma_3}:L_{\gamma_2} = 9:7$. Sehr erwünscht wäre es, die Dubletts dieser Gruppe II näher zu untersuchen. Die Linien der Gruppe III sind alle schwach oder sehr schwach. Visuelle Schätzungen sind mit dem erwarteten Verhältnis 2 : 1 nicht im Widerspruch. Auch hier können genaue Messungen näher Aufschluß geben.

Von außerordentlichem Interesse sind die „zusammengesetzten Dubletts", wobei p- und d-Termen bzw. d- und f-Termen kombinieren.

Nach den Summenregeln von Burger und Dorgelo für die zusammengesetzten Dubletts erwarten wir als Intensitätsverhältnis für die Komponenten der pd-Röntgendubletts das Verhältnis 9 : 1 : 5, für die Komponenten der df-Röntgendubletts das Verhältnis 20 : 1 : 14.

Interessant sind in dieser Hinsicht

im L-Spektrum die Linien $2p-3d$:

IV. $L_{III}M_V$, $L_{II}M_{IV}$ und $L_{III}M_{IV}$ (L_{α_1}, L_{β_1} und L_{α_2} nach Siegbahn).

im M-Spektrum die Linien $3d-4f$:

V. M_VN_{VII}, $M_{IV}N_{VI}$ und M_VN_{VI} (M_{α_1}, M_β und M_{α_2} nach Siegbahn).

Duane und Patterson geben bei Wolfram für $L_{\alpha_1}:L_{\alpha_2}$ das Verhältnis 10:1 an. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen diese Angaben mit den erwarteten Verhältnissen überein. Das Verhältnis $L_{\alpha_1}:L_{\beta_1}$ wurde noch nicht gemessen.

Bei den zusammengesetzten Dubletts

VI. $2p-4d$ im L-Spektrum:

$$L_{III}N_{V,IV} \text{ und } L_{II}N_{IV} \ (L_{\beta_2}-L_{\gamma_1})$$

VII. $2p-5d$ im L-Spektrum:

$$L_{III}O_{V,IV} \text{ und } L_{II}O_{IV} \ (L_{\beta_5}-L_{\gamma_6})$$

fallen die Komponenten $L_{III}N_V$ und $L_{III}N_{IV}$ zusammen. Wir erwarten hier also das Verhältnis 2:1. Experimentell wurde dies noch nicht festgestellt, aber visuelle Schätzung spricht auch hier nicht gegen die theoretische Erwartung.

Bemerkt möge werden, daß Abweichungen der hier angegebenen Intensitätswerte auftreten können bei unvollständiger Ausbildung der äußeren Niveaus und daß die relativen Intensitäten der Röntgenlinien abhängig sein können von der Größe der angelegten Spannungen. Benutzt man z. B. eine Spannung von einer Größe zwischen den kritischen Spannungen der L_{III} und L_{II} Absorptionskanten, so bekommt man wohl die Linien L_{α_1} und L_{α_2}, aber nicht die Linie L_{β_1}. Die Intensitätsregeln sind annäherungsweise nur gültig, wenn die benutzte Spannung groß ist im Verhältnis zu den kritischen Spannungen der Linien. Nach E. C. Stoner können die Intensitätsregeln auch noch durch Elektronengruppen zerstört werden, welche zwischen Anfangs- und Endniveau liegen.

Obenstehende Intensitätsbetrachtungen weisen auch auf die Analogie zwischen den Röntgendubletts und optischen Dubletts hin. Auf die dabei auftretenden Schwierigkeiten (89, 90, 91) in Beziehung zum relativistischen Charakter der Dublettformel möge hingewiesen werden. Die quantitativen Intensitätsmessungen im Röntgengebiet sind also von großer Wichtigkeit, weil sie einen direkten Aufschluß über die statistischen Gewichte der Atomzustände geben oder nach Stoner über die Elektronenzahlen der Atomschalen.

d) Intensitäten der aufeinanderfolgenden Glieder einer Serie.

Von Frl. C. E. Bleeker und I. A. Bongers (92) ist mittels der Methode B das Intensitätsverhältnis aufeinanderfolgender Glieder der diffusen und scharfen Nebenserie von Rubidium und Cäsium in Flammen sehr verschiedener Temperatur gemessen worden. Es wurde ein Bunsenbrenner, ein Leuchtgas-Luftgebläse und ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse benutzt. Zuerst ist noch untersucht worden, inwieweit die Konzentration des in die Flamme gebrachten Salzes die Intensitätsverteilung beeinflußte. Eine solche Beeinflussung wurde aber nicht gefunden.

Da die aufeinanderfolgenden Linien einer Serie sehr verschieden in Intensität sind, kann man das Verhältnis der Linien nicht aus einer einzelnen Aufnahme bestimmen. Die höheren Nummern der Serien brauchen eine längere Expositionszeit als die ersten Nummern.

Tabelle XVIII, welche die Resultate der Messungen für den Fall des *Rb*-Sauerstoffgebläses angibt, gestattet, die Genauigkeit der Messungen zu beurteilen.

Tabelle XVIII.

Rubidium (diffuse Nebenserie).

Serie	λ	J/v			Mittelwert
$5d-2p_2$	6299	100	100	100	100
$5d-2p_1$	6207	49,5	46,5	47	47,7
$6d-2p_2$	5724	33,5	32	29	31,5
$6d-2p_1$	5648	—	—	—	—
$7d-2p_2$	5432	10,8	12,8	9,8	11,1
$7d-2p_1$	5363	5,0	5,5	4,9	5,1
$8d-2p_2$	5200	4,2	5,5	4,7	4,8
$8d-2p_1$	5195	2,1	2,2	2,1	2,1
$9d-2p_2$	5150	2,2	2,6	2,2	2,3
$9d-2p_1$	5089	1,4	1,4	—	1,4

Rubidium (scharfe Nebenserie).

Serie	λ	J/v			Mittelwert
$4s-2p_2$	6160	20,5	21,5	19	20,3
$4s-2p_1$	6071	11,1	11,4	10,1	10,9
$5s-2p_2$	5654	—	—	—	—
$5s-2p_1$	5579	2,7	2,8	1,9	2,5
$6s-2p_2$	5391	1,1	1,4	0,9	1,1
$6s-2p_1$	5323	0,6	0,8	0,5	0,6
$7s-2p_2$	5233	—	0,6	0,6	0,6
$7s-2p_1$	5170	—	0,3	—	0,3

Die folgende Tabelle gibt nebeneinander die Intensitätsverhältnisse als Mittelwerte von mehreren Aufnahmen der gemessenen *Rb*-Linien in den drei Flammen.

Tabelle XIX. Rubidium.

Serie	λ	J/v		
		Sauerstoff-flamme	Leuchtgas-Luftgebläse	Bunsen-brenner
$5d-2p_2$	6299	100	100	100
$5d-2p_1$	6207	47,7	46,5	48,5
$4s-2p_2$	6160	20,3	18,0	—
$4s-2p_1$	6071	10,9	9,2	—
$6d-2p_2$	5724	31,5	32,5	30
$7d-2p_2$	5432	11,1	11,0	—
$7d-2p_1$	5363	5,1	4,9	—
$8d-2p_2$	5260	4,8	4,3	—

Aus dieser Tabelle sieht man, daß Temperaturänderung keinen merklichen Unterschied im Verhältnis der Linien verursacht.

Die Tabelle XX gibt die Resultate der Messungen für den Fall des *Cs*-Sauerstoffgebläses.

Tabelle XX. Cäsium (Diff. Nebenserie).

Serie	λ	Mittelwert von $I\nu$
$6d-2p_2$	6217 und 6213	670
$6d-2p_1$	6010	340
$7d-2p_2$	5846 und 5845	—
$7d-2p_1$	5664	131
$8d-2p_2$	5635	100
$8d-2p_1$	5465	45,5
$9d-2p_2$	5502	37.2
$9d-2p_1$	5341	19,4
$10d-2p_2$	5414	16,1
$10d-2p_1$	5257	8.45
$11d-2p_2$	5351	7,95
$11d-2p_1$	5199	3.65
$12d-2p_2$	5304	4.0
$12d-2p_1$	5154	1,85

Cäsium (Scharfe Nebenserie).

$5s-2p_2$	6035	49
$5s-2p_1$	5839	—
$6s-2p_2$	5746	15,4
$6s-2p_1$	5569	7,95
$7s-2p_2$	5574	6.95
$7s-2p_1$	5407	2,9

Aus den obenstehenden Tabellen sieht man auch, daß sich die früher formulierten Intensitätsregeln für das Verhältnis der Dubletts bewähren.

Nach F. Danmeyer (93) lassen sich die von Bleeker und Bongers gefundenen J/ν-Werte für Rubidium in die Formel einordnen:

$$\frac{J}{\nu_m} = C \frac{md}{2^m}$$

worin C eine Konstante ist.

Dasselbe gilt von den *md*-Serien des Cäsiums (nur der erste Wert 670 ist als Ausreißer zu betrachten).

Obwohl die Meßresultate der scharfen Nebenserie weniger gut mit der Formel $\frac{J}{\nu} = c\frac{ms}{2^m}$ übereinstimmen (die Übereinstimmung ist bei Cäsium besser als bei Rubidium), ist Danmeyer der Ansicht (auch wegen ähnlicher Ergebnisse am Quecksilberdampf) (94), daß in der Formel

$$\frac{J}{\nu} \sim \frac{md}{2^m} \sim \left[\frac{ms}{2^m}\right]$$

ein allgemeines Gesetz vorliegt.

VII. Die Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zu Intensitätsmessungen.

Wir haben bereits auf die Wichtigkeit der Intensitätsmessungen im Röntgengebiet hingewiesen. Um die photographische Spektralphotometrie auch hier anwenden zu können, muß auch für Röntgenstrahlen die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungszeit, Intensität und Wellenlänge untersucht werden. Eingehende Untersuchungen in dieser Richtung sind von A. Bouwers (95) ausgeführt worden. Sie zeigen deutlich, daß die photographische Platte auch im Röntgengebiet ein brauchbares Mittel zu Intensitätsmessungen ist. Friederich und Koch (96), sowie Glocker und Traub (97) hatten schon für das Gebiet kleiner Schwärzungen die Proportionalität der Schwärzung mit der Belichtungszeit und Intensität festgestellt, aber aus den Meßresultaten dieser Autoren ist bereits zu entnehmen, daß die Schwärzungskurve bei größeren Schwärzungen erheblich von der Anfangsgerade abweicht. Bouwers hat gezeigt, daß die Schwärzung S einer photographischen Platte durch Röntgenstrahlen als Funktion der Belichtungszeit durch die Formel von Busé (7)

$$S = C \log\left(\frac{t}{\tau} + 1\right)$$

wiedergegeben wird, worin C und τ Konstanten sind. Die Konstante C in dieser Formel ist in hohem Maße von der Entwicklungszeit abhängig, und zwar nimmt sie mit steigender Entwicklungszeit bis zu einem Grenzwert zu. Wie Sheppard und Mees (98) fand Bouwers, daß die Schwärzung S als Funktion der Entwicklungszeit wiedergegeben wird durch:

$$S_t = S\,(1 - e^{-at})$$

worin a ungefähr 0,15 ist.

Für gewöhnliches Licht ist von verschiedenen Seiten gezeigt worden, daß der Exponent p in dem Schwarzschildschen Gesetz

$$S = f\,(it^p)$$

kleiner ist als 1. Bouwers hat gezeigt, daß im Falle der Röntgenstrahlen dieser Exponent wenig von der Einheit abweicht.

Man kann p bestimmen durch Betrachtung gleicher zu verschiedenen Intensitäten und Belichtungszeiten gehöriger Schwärzungen, aus:

$$i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$$

$$p = \frac{\log i_2 - \log i_1}{\log t_1 - \log t_2}.$$

Bouwers findet dann:

$$p = 0{,}99 \pm 0{,}02.$$

Glocker und Traub fanden ein ähnliches Ergebnis für homogene Strahlung.

Nimmt man für p die Einheit, so kann man das Schwärzungsgesetz also schreiben:

$$S = C \log\left(\frac{i\,t}{a} + 1\right).$$

In Übereinstimmung mit dem Befund von Glocker und Traub fand auch Bouwers, daß die Konstante C nicht von der Wellenlänge abhängig ist.

Für praktische Intensitätsmessungen ist es nicht notwendig, daß die Konstanten in obenstehender Formel berechnet werden. Jedoch müssen wir noch auf einige wichtige Faktoren hinweisen, denen Rechnung getragen werden muß. Wenn man z. B. mit einem Seemannspektrographen ein kontinuierliches Röntgenspektrum aufnimmt, so gibt die Schwärzung der photographischen Platte nicht ein direktes Bild der spektralen Energieverteilung. Wegen der selektiven Absorption des Silbers in der photographischen Platte findet man eine Diskontinuität bei derjenigen Wellenlänge, welche mit der Absorptionsgrenze des Silbers korrespondiert. Überdies ist die Absorption im Film verschieden für verschiedene Wellenlängen und nimmt im allgemeinen mit der Wellenlänge zu. Die Schwärzung der Platte ist deshalb für größere Wellenlängen zu groß.

Bouwers hat angegeben, wie Fehler, die durch die Variation der Absorption mit der Wellenlänge auftreten, auf einfache Weise eliminiert werden können. In der Kassette des Spektrographen wurden statt eines Films, fünf Filme hintereinander gestellt, welche also in abnehmendem Maße geschwärzt werden.

Zugleich mit dem Spektrum kann (wo möglich auf demselben Film oder sonst auf einem Film aus demselben Teil geschnitten) eine Schwärzungsskala aufgenommen werden.

Wir wollen hier näher eine von Bouwers ausgeführte Messung eines Spektrums beschreiben. Das Spektrum war das einer *Wo*-Antikathode bei einer Spannung, die ein wenig niedriger lag als die zur Anregung der K-Strahlung des Wolframs nötige.

In der Fig. 17 gibt Kurve I die Schwärzung des ersten Films in Abhängigkeit der Wellenlänge, die Kurve V die Schwärzung des fünften Films. Mit Hilfe der auch in Fig. 17 angegebenen Schwärzungskala ist hieraus die mit diesen Schwärzungen korrespondierende Intensität abgeleitet. Die so erhaltenen Intensitätsverteilungen sind in Fig. 18 wiedergegeben (die Kurven I und II). Da die Konstante C in der Schwärzungsformel nicht von der Wellenlänge abhängig ist, ist es nicht notwendig, für jede

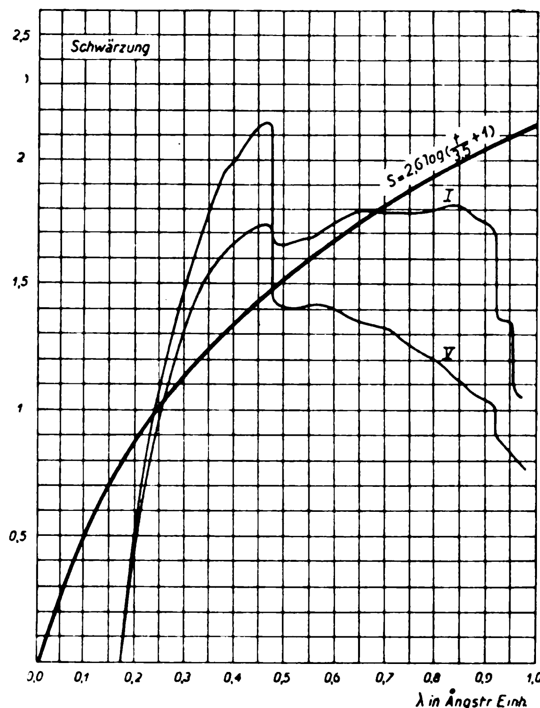


Fig. 17.

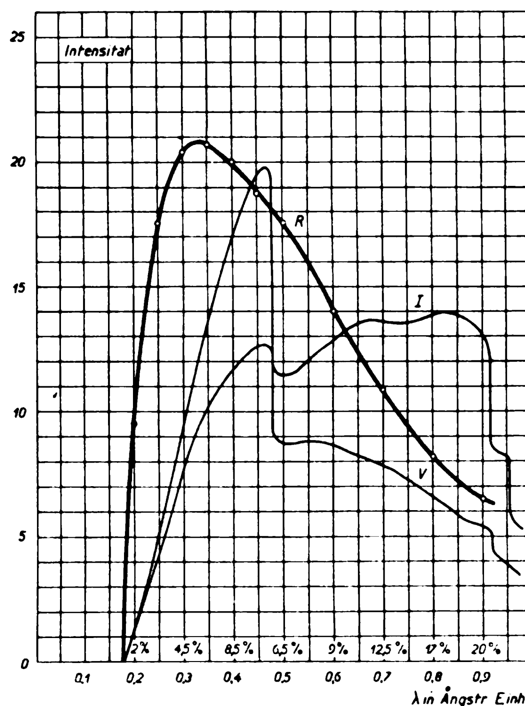


Fig. 18.

Wellenlänge einzeln eine Schwärzungsskala zu machen.

Aus diesen so gefundenen Intensitätsverteilungen ist für jede Wellenlänge die prozentuale

Absorption für jeden Film abzuleiten. Aus einer Messung ergab sich, daß die ersten vier Filme für die Wellenlänge 0,5 Å die Intensität soviel abgeschwächt hatten, daß die Intensität, welche noch auf den fünften Film kam, nur noch 76 Proz. der Intensität war, welche auf den ersten Film einfiel. Ziehen wir die vierte Wurzel aus 0,76, so finden wir, daß die Abschwächung durch jeden Film für die Wellenlänge 0,5 Å gleich 6,5 Proz. ist, weil $\sqrt[4]{0{,}76} = 0{,}935$.

Auf diese Weise kann man für jede Wellenlänge die prozentuelle Absorption pro Film bestimmen und die Intensitätsverteilung, wie sie durch die Kurve I angegeben wurde, korrigieren für die verschiedene Absorption der Strahlen verschiedener Wellenlänge. Die Kurve *R* in der Fig. 18 ist nun so entstanden, daß für jede Wellenlänge die Intensität bestimmt wurde, die mit einer Absorption von 10 Proz. korrespondierte. Die systematischen Fehler der photographischen Platte, durch verschiedene Absorption für verschiedene Wellenlänge sind also korrigiert.

Ist für eine bestimmte Filmsorte die Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge untersucht worden, so genügt es, eine Aufnahme mit einem Film zu machen. Jedoch ist es, um eine größere Genauigkeit zu bekommen, zu empfehlen, die oben beschriebene Methode zu befolgen, d. h. eine Anzahl von Films zu photometrieren und hieraus die Abschwächung pro Film abzuleiten.

Bouwers gibt die folgende Tabelle für die prozentuelle Absorption pro Film in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Die berechneten Zahlen geben die Werte, welche man erwarten kann, nach den in der Literatur bekannten Absorptionskoeffizienten der Bestandteile des Films. Bouwers hat hierzu einige Films chemisch analysiert und insbesondere die Menge Silber pro cm² des Films bestimmt. Für die Berechnung der Absorption verschiedener Bestandteile des Films hat er die von Glocker gegebenen Formeln (99) angewandt.

Prozentuelle Absorption im Film.

Wellenlänge in A. E.	0.2	0,3	0.4	0,5	0,6	0.7	0.8	0.9
Berechnet	1,6	3,8	7.3	10.0	5.6	9.0	13.7	26,5
Gemessen	1,8	4.0	7,7	10.0	5,6	8,8	13,0	26,5

Die Kurve *R* in der Fig. 18 gibt schon viel besser die richtige Energieverteilung im Spektrum wieder als die Kurven I und V[1]). Eine bedeutende Korrektion muß jedoch noch angebracht werden: der Spektrograph muß nämlich noch geeicht werden. So sind z. B. die Intensität der Kristallreflexion, die Absorption der Strahlen durch die durchsetzten Medien und der „photographische Effekt" der Röntgenstrahlen abhängig von der Wellenlänge. Auch hat man die Superposition der Spektren erster, zweiter und dritter Ordnung, zu berücksichtigen. Um alle diese Korrektionen zu umgehen, wurde der Spektrograph geeicht.

Für diese Eichung benutzte Bouwers ein Vakuumbolometer, welches, weil keine störenden Einflüsse durch Luftströmungen auftreten können und weil kein Wärmeverlust an der Luft stattfindet, sehr empfindlich ist.

Dieses Vakuumbolometer wurde erst geeicht zur Bestimmung der Energie, die nötig ist, um einen Ausschlag des Galvanometers von hundert Teilen der Skala zu bekommen. Das Eichungsverfahren wurde nun folgenderweise ausgeführt.

Fünf monochromatische Strahlungen mit genügender Intensität zu bolometrischen Messungen wurden erhalten mittels fünf Antikathoden aus *Pt*, *Wo*, *Sb*, *Ag* und *Mo* bzw. filtriert mit *Wo*, *Hf*, *Cd*, *Pd* und *Zr*. Die Intensitäten dieser Strahlung wurden mit dem Bolometer gemessen (der verschiedenen Absorption jeder dieser Wellenlängen durch das Bolometer wurde Rechnung getragen). Nachdem mit Hilfe des Bolometers die Intensität der Strahlung für eine dieser Wellenlängen bestimmt war, wurde diese Strahlung mit dem Spektrographen photographiert. Dies geschah sukzessive für alle fünf Wellenlängen mit gleicher Belichtungszeit. Am besten ist es, wenn möglich, alle fünf Aufnahmen auf demselben Film zu machen. Unmittelbar nach dieser Aufnahme wurde mit denselben Strahlen eine Schwärzung-Zeit-Skala gemacht. Die Filme mit der Schwärzung-Zeit-Skala und mit dem Spektrum wurden gleichzeitig entwickelt.

Erstens kann nun die Korrektion bestimmt werden für die Überlagerung der 2. und 3. Ordnungen. Mit Hilfe der Schwärzungsskala kann man aus den Schwärzungen durch die 1. und 2. Ordnung der *Pt-Kα* Linie das Intensitätsverhältnis beider Ordnungen bestimmen. Die Intensitäten der 2. und 3. Ordnungen waren 15 Proz. bzw. 6 Proz. derjenigen der 1. Ordnung.

Zweitens kann man nun auch für jede Wellenlänge aus den gefundenen Schwärzungen

1) Wenn man auf diese Weise die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum mißt, kann man sehr gut relative Änderungen durch verschiedene Spannungen bestimmen.

die Koeffizienten s bestimmen, welche das Verhältnis zwischen den in den Spektrographen gefundenen Intensitäten und den bolometrisch gemessenen Intensitäten angeben.

Als Mittelwerte von s gibt Bouwers für die betreffenden Welllenlängen: 1,0; 1,0; 1,4; 1,95; 2,6.

Die relativen Werte dieser Koeffizienten sind graphisch in der Fig. 19 eingetragen. Diese Figur zeigt schließlich die zwei Korrektionen, welche nun noch an der Kurve der Fig. 18 angebracht werden können.

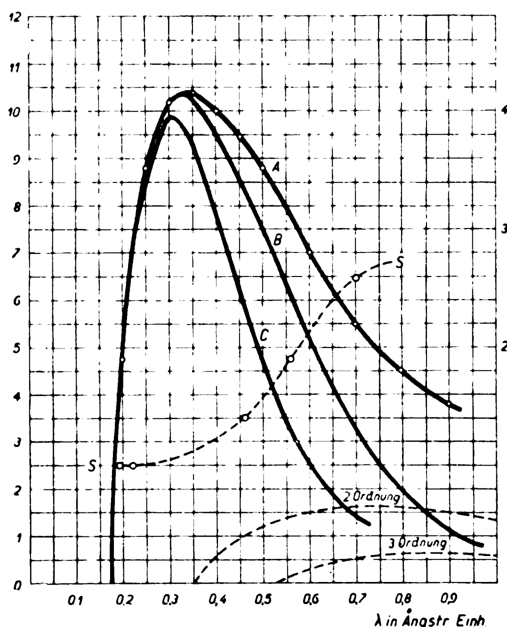


Fig. 19.

In der Fig. 19 gibt die Kurve A die Energieverteilung wieder, wie wir sie in der Fig. 18 fanden. Die Kurve B gibt die Energieverteilung nach Anbringung der Korrektionen für die Überlagerung der 2. und 3. Ordnungen. Schließlich wird die Kurve C aus B erhalten, wenn man die Ordinaten der Kurve B für jede Wellenlänge durch den Koeffizienten s, der durch die Kurve S gegeben wird, dividiert. Abgesehen von der Absorption im Aluminiumfenster der Röntgenröhre und in der Antikathode gibt also die Kurve C die beste Näherung der wahren Energieverteilung der Strahlung einer Röntgenröhre unter bestimmten Bedingungen. Es ist auf diese Weise möglich, die Intensitätsverteilungen bei verschiedenen Spannungen miteinander zu vergleichen.

Dieses in Abschnitt VII beschriebene Verfahren ist selbstverständlich auch für Intensitätsmessungen von Röntgenlinien zu benutzen.

Literaturverzeichnis.

1) F. Hurter u. V. C. Driffield, Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 455, 1890.
2) Deumens, Verh. Kon. Akad. van Wetenschappen **19**, 461, 1920.
3) Eder, Handbuch der Photographie.
3a) Monographien über „The Theory of Photography" des Laboratoriums der Eastman Kodak Company.
4) R. Bunsen u. H. E. Roscoe. Pogg. Ann. **117**, 529, 1862; A. u. L. Lumière, Moniteur de la Phot. 1887, S. 27; Phot. Wochenblatt 1887, S. 413.
5) K. Schwarzschild, Publikationen der v. Kuffnerschen Sternwarte 1900, 5; Astr. Journal **11**, 89, 1900.
6) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**, 461, 1911.
7) A. J. H. Busé, Physica **2**, 64, 1922.
8) E. Kron, Publ. Astrophys. Obs. Potsd. **22**, 193; Ann. d. Phys. **41**, 751, 1913.
9) J. A. Parkhurst, Astrophys. Journ. **30**, 33, 1909.
10) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **31**, 157, 1910.
10a) L. A. Jones und E. Huse, Journ. Opt. Soc. of Am. J. 1079, 1923; **11**, 319, 1925.
11) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. **19**, 97, 1899.
12) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909.
13) H. B. Dorgelo, Zeitschr. f. Phys. **13**, 206, 1923; s. auch H. B. Dorgelo, Dissertation Utrecht; The intensities of the components of multiple spectral lines, Kap. 1, S. 6.
14) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 845, 1909; R. Riwlin, Dissertation Utrecht 1923, S. 17.
15) H. B. Dorgelo, Zeitschr. f. Phys. **31**, 827, 1925.
16) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
17) H. Buisson u. Ch. Fabry, Revue d'optique **3**, 1, 1924.
18) Ch. Fabry u. H. Buisson, Journ. d. Phys. **9**, 933, 1910.
19) P. H. van Cittert, Zeitschr. f. Instrumentenk. **41**, 116—118, 1921.
20) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **31**, 305, 1925.
21) W. J. H. Moll, Kon. Akad. van Wetenschappen **27**, 566, 1919.
22) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, Kon. Akad. van Wetenschappen **29**, 394, 1920.
23) G. Hansen, Zeitschr. f. Phys. **29**, 356, 1924.
24) H. B. Dorgelo, Dissertation Utrecht 1924, S. 16, Methode B.
25) H. Buisson u. Ch. Fabry, Revue d'optique **3**, 26, 1924.
26) W. J. Beekman u. F. Oudt, Zeitschr. f. Phys. **29**, 267, 1924.
27) H. Rubens u. G. Michel, Sitzungsberichte Preuß. Akad. d Wiss. S. 590. Berlin 1921.
27a) M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung 1906, 157.
28) W. Wien, Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1893, 25.
29) Coblentz, Bull. Bur. Stand. **17**, 7, 1922; Journ. Opt. Soc., 8 Jan. 1924.
30) C. Zwikker, Dissertation Amsterdam 1925, S. 67.
31) E. O. Hulburt, Astr. Journ. **45**, 149, 1917.
32) C. Zwikker, Dissertation Amsterdam 1925, S. 49.
33) Forsythe u. Worthing, Rep. Intern. Comm. Illum. 1924.
34) Hyde, Cady u. Forsythe, Journ. Frankl. Ins'. **181**, 418, 1916.
35) P. Doornenbal, Physica **3**, 186, 1923.
36) P. H. van Cittert, Physica **3**, 182, 1923; Revue d'Optique **2**, 57, 1923.
37) K. Ångström, L'energie dans le spectre visible de l'etalon Hefner. Upsala 1903.
38) F. Leder, Ann. d. Phys. **24**, 319, 1907.
39) S. Valentiner u. M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785. 1925.
40) G. W. Stewart, Phys. Rev. **13**, 257, 1901; **16**, 123, 1903; Physik. Zeitschr. **4**, 1, 1903.
41) R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. **7**, 697, 1906.

42) Coblentz, Bureau of Standards Sc. Pap. 1920, No. 362.
43) O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur 1914.
44) C. W. Waidner u. G. K. Burgess, Bull. Bur. of Stand. **2**, 327, 1906; G. K. Burgess u. H. E. Chatelier, Measurements of high temperatures, 1912, 341.
45) C. C. Patterson u. B. P. Dudding, Phil. Mag. **30**, 42, 1915.
46) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 36, 1901.
47) O. Lummer, Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **21**, 123, 1915.
48) A. Meyer, E.-F.-Z. **37**, 667, 1916.
49) E. Podzus, Verh. d. phys. Ges. **21**, 284, 1919.
50) W. Mathiesen, Untersuchungen über den Lichtbogen, 1921.
51) F. Patzelt, Zeitschr. f. Techn. Phys. **4**, 66, 1923.
51a) F. Henning u. W. Heuse, Zeitschr. f. Phys. **32**, 799, 1925.
52) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Kon. Akad. van Wetensch. **29**, 1920; H. A. C. Denier v. d. Kon. Archives Neerlandaises, Serie III, A VII 1923, 140.
53) Comptes rendus de l'Academie des Sciences **154**, 359, 1913; Journal de Physique, 5. Serie **9**, 37, 1919; Revue d'Optique **1**, 6, 1924.
54) M. A. Danjou, Bull. Soc. française de physique 215.
55) P. P. Koch, Ann. d Phys. **39**, 705, 1912.
55a) H. Rosenberg, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **45**, 313, 1925.
56) W. J. H. Moll, Kon. Akad. van Wetenschappen Amsterdam **28**, 566, 1919.
56a) — Kon. Akad. van Wetenschappen Amsterdam **22**, 206, 1913; **22**, 614, 1913.
57) E. Petit u. S. P. Nicholson, Journ. of the opt. Soc. of Amer. **7**, 187, 1923.
58) W. M. Kok u. P. Zeeman, Kon. Akad. van Wetenschappen Amsterdam **33**, 749, 1924
59) Dobson, Proc. Roy. Soc. **104**, 248, 1923.
60) J. O. Perrine, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 381, 1924.
61) Stetson, Astr. Journal **43**, 253 u. 325, 1916; Stetson, u. Carpentier, Astr. Journ. **58**, 36, 1923.
62) G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc of Am. **10** (15), 163, 1925.
63) Toy u. Rawling, Proc. Phys. Soc. London **36**, 432, 1924; Nature März 1924, S. 351.
64) Schoen, Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 483, 1923.
65) H. B. Dorgelo, Dissertation Utrecht 1924.
66) —, Physica **4**, 281, 1924.
66a) —, Zeitschr. f. Phys. **31**, 827, 1925.
67) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (4. Auflage).
68) Back u. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur.
69) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **5**, 232, 1921.
70) M. Gouy, Ann. de Chem. et de Phys. **5** (18), 70, 1879.
71) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **31**, 305, 1925.
72) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 558, 1908.
73) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, Zeitsch. f. Phys. **23**, 258, 1924.
74) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. **31**. 355, 1925.
75) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 1, 1925.
76) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **31**, 185, 1925.
76a) H. A. Russell, Nature **115**, 835, 1925.
76b) G. H. Dieke, Zeitschr. f. Phys. **33**, 161, 1925.
77) A. Sommerfeld u. H. Hönl, Sitzungsberichte der preußischen Akad. der Wissenschaften **9**, 141, 1925.
78) — u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **11**, 131, 1922.
79) E. Fermi, Physica **4**, 340, 1925.
80) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. **28**, 135, 1924; **29**, 241, 1924.
81) H. Hönl, Zeitschr. f. Phys. **31**, 340, 1925; **31**, 885, 1925.
82) R. de L. Kronig u. S. Goudsmit, Naturwissenschaften **13**, 90, 1925; Kon. Akad. van Wetenschappen **34**, 278, 1925.
83) L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. C. van Geel. Zeitschr. f. Phys. **32**, 681, 1925.
84) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **17**, 292, 1923.
84a) —, u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **25**, 279, 1924.
85) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
85a) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **33**, 261, 1925.
86) G. Hertz, Kon. Akad. van Wetenschappen Amsterdam **23**, 867; Zeitschr. f. Phys. **22**, 18, 1924.
87) D. Coster, Physica **4**, 337, 1924.
88) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **76**, 284, 1925, Paschen-Festschrift.
89) D. Coster, Physica **4**, 257, 1924.
90) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **25**, 46, 1924.
91) J. S. Bowen u. B. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 764, 1924.
92) Frl. C. E. Bleeker u. I. A. Bongers, Zeitschr. f. Phys. **27**, 195, 1924.
93) F. Danmeyer, Zeitschr. f. Phys. **31**, 76, 1925.
94) A. Pflüger, Ann. d. Phys. **26**, 797, 1908.
95) A. Bouwers, Zeitschr. f. Phys. **14**, 374, 1923; Physica **3**, 113, 1923; **5**, 8, 1925; Dissertation Utrecht 1924.
96) W. Friederich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914.
97) R. Glocker u. W. Traub, Phys. Zeitschr. **22**, 345, 1921.
98) Sheppard u. Mees, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**, 354, 1905.
99) R. Glocker, Physik. Zeitschr. **19**, 66, 1918.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium, der Philips' Gloeilampenfabricken. 13. August 1925.

(Eingegangen 15. September 1925.)

BESPRECHUNGEN.

E. Mosch, Lehrbuch der Physik (Oberstufe). Gr. 8⁰. 1. Heft. IX u. 129 S. m. 89 Abb. 2. Heft VI u. 146 S. m. 147 Abb. Leipzig, G. Freytag. 1925. 1. Heft M. 2.60.

Eine sehr beachtliche Neuerscheinung für den Schulmann. Das Streben dieses Werkes geht dahin, nach der vorläufigen, mehr experimentellen Bekanntschaft mit den physikalischen Erscheinungen, welche die Unterstufe vermittelt, ein wohlbegründetes und lückenloses System der physikalischen Naturkenntnis aufzubauen und dabei mit den Anschauungen der lebenden Wissenschaft und den neuesten Errungenschaften der Technik, soweit sie grundsätzlicher Natur sind, bekannt zu machen. „Eine popularisierende Darstellung, die scheinbar mühelos mit den neuesten Forschungen bekannt zu machen weiß, habe ich zu vermeiden gesucht", sagt der Verfasser im Vorwort. In der Tat geht das Buch weit über die Bedürfnisse der Schule hinaus und scheut sich nicht, die systematisch besonders abgeschlossenen Gebiete vorwiegend deduktiv zu behandeln, ohne Rücksicht auf das Schlagwort von „Schwamm- und Kreidephysik". Es muß auch sehr anerkannt werden, daß alles verschämt-verlogene Ausweichen vor der Infinitesimalrechnung vermieden ist, ja daß sogar die anschauliche und bequeme Vektor-

schreibweise einbezogen wurde. Trotzdem läßt der einerseits physikalisch-wissenschaftlich, andererseits technisch gerichtete Charakter des Buches deutlich erkennen, daß die Mathematik an dieser Stelle wohl um der Physik willen da ist, nicht aber umgekehrt. — Die Sprache ist sachlich meist sehr wohlüberlegt, mitunter aber auch etwas sorglos. Als Beispiel für das erstere: „1 kg ist angenähert gleich dem Gewicht von 1 l Wasser von 4° C" — exakt ist es nämlich als Gewicht des Ur-kg in Paris definiert —, für das letztere: „Das . . . Schmelzwasser beträgt 14 g" statt: „Das Gewicht des Schmelzwassers beträgt . . ." (1. Heft, S. 102).

Der Absicht des Werkes entsprechend folgt die Stoffgruppierung mehr systematischen als methodischen Gesichtspunkten. Das 1. Heft enthält in einem 1. Teil „Grundlagen", z. B. Kraft und Masse, technisches und physikalisches Maßsystem, molekulare Auffassung der Materie, mathematische Hilfsmittel. Dabei ist die scharfe Scheidung der beiden Maßsysteme sehr anzuerkennen, keinesfalls aber kann man dem Verfasser dafür danken, daß er in dieser Absicht die ohnedies schon reichliche Fülle notwendiger Bezeichnungen durch einige veraltete unnötig vermehrt. Sehr hübsch ist die Begründung der Molekulartheorie. Der II. Teil des 1. Heftes enthält die Wärmelehre. Besonderer Wert wird auf die beiden Hauptsätze gelegt, deren erster in einer ausführlichen Behandlung von Arbeitsdiagrammen seine Bedeutung so recht erkennen läßt, während aus dem S-T-Diagramm und dem technischen Problem des Wirkungsgrades der 2. Hauptsatz und die thermodynamische Temperaturskala herauswachsen. Hierbei ist übrigens ein kleiner Schnitzer unterlaufen, insofern das Auftreten der willkürlichen Integrationskonstante dabei als eine Willkürlichkeit des absoluten Nullpunkts statt einer Willkürlichkeit im Maßstab der Temperaturskala gedeutet wird (S. 85). Der kinetischen Gastheorie ist ein eigenes Kapitel gewidmet, das in der Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Perrinschen Versuchen gipfelt. Das 2. Heft enthält der Mechanik fester und deformierbarer Körper. Bei der Maschinenlehre steht der Arbeitssatz als Erfahrungstatsache an der Spitze. Methodisch interessant ist die Behandlung des Hebelgesetzes vor dem Kräfteparallelogramm. Das praktisch so wichtige Gebiet der Reibung ist ausführlich behandelt. Leider ist dabei der Begriff der Haftreibung ganz unter den Tisch gefallen und daher rührt wohl auch der Irrtum (S. 31), die Erscheinung, daß beim Anfahren eines Zuges manchmal die Räder des Triebwagens über den Schienen gleiten, ohne daß der Zug sich in Bewegung setzt, lasse sich durch zu kleine Rollreibung erklären. Bei der Himmelsmechanik äußert sich die Relativitätstheorie in der Betonung der grundsätzlichen Gleichberechtigung des ptolemäischen und kopernikanischen Systems. Ein Kapitel über Rotationsbewegungen führt zur Theorie des Kreiselkompasses und des Foucaultschen Pendelversuchs. Bei der Hydromechanik ist mit der Gepflogenheit, von der Dynamik ganz zu schweigen, gründlich gebrochen. Die Technik kommt hierin mit der Behandlung von Wasserkraftanlagen und der Luftschifffahrt zu ihrem Recht.

Eine beträchtliche Zahl von Aufgaben unterstreicht so recht das oben über den Charakter des Buches Gesagte. Statt der früher herrschenden Art, die nichts war als eine unverständig, ja wirklichkeitsfremd „eingekleidete" Rechenaufgabe, entdeckt man hier eine große Zahl wissenschaftlich oder technisch interessanter Probleme als willkommene Ergänzung zu den im Text verstreuten ausführlichen Besprechungen solcher Einzelfragen. Ferner sind flott geschriebene historische Überblicke den einzelnen Teilen beigefügt. Besonders unterhaltend zu lesen ist der Abschnitt über die Entwicklung des Energieprinzips. Endlich muß es sehr begrüßt werden, daß am Schluß jedes Heftes verhältnismäßig reichhaltige Konstantentabellen zusammengestellt sind. Den zwei noch fehlenden Heften darf man wohl mit gespannter Erwartung entgegensehen. E. Nies.

L. A. Ott, Theorie und Konstantenbestimmung des hydrometrischen Flügels. Gr.-8°. IV u. 49 S. mit 25 Abbildungen. Berlin, Julius Springer. 1925. M. 4.50.

Seit langer Zeit bis auf den heutigen Tag behauptet der Woltmanflügel, d. i. eine mit einem Zählwerk verbundene Schraube, wegen seiner Handlichkeit in der Wassermessung eine führende Rolle. Alle Flügelräder müssen geeicht werden und somit ergibt sich die Aufgabe, aus den mehr oder weniger streuenden Eichpunkten die Eichkurve bzw. die Konstanten der „Flügelgleichung" herzuleiten. Eine gründliche analytische Behandlung dieses Problems bildet den Inhalt der vorliegenden Monographie. Auf Grund einfacher mechanischer Überlegungen und unter Anlehnung an Erfahrungstatsachen kommt der Verfasser zur Aufstellung einer Flügelgleichung mit 5 Konstanten. Er zeigt, wie man diese aus der Eichkurve graphisch ermittelt, und ferner, daß die früher angegebenen Gleichungen als Spezialfälle seiner allgemeineren Gleichung sich ergeben, schließlich durch Vergleich mit Messungsergebnissen die gute Eignung seiner Gleichung. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Arbeitsvorgänge für die Aufstellung der Flügelgleichung erleichtert die praktische Anwendung des Verfahrens.

Wenn es sich in der vorliegenden Schrift auch nicht um eine „Theorie" im strengeren Sinn handelt, so hat der Verfasser sich damit doch entschieden das Verdienst erworben, systematisch Ordnung in die verschiedenen Gleichungen gebracht und ein handliches Verfahren angegeben zu haben. L. Schiller.

J. Czochralski, Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. 8°. 292 Seiten mit 298 Abb. Berlin, Springer. 1924. M. 12.—.

Verfasser hat nicht die Absicht, ein systematisches Lehrbuch der Metallkunde zu geben. In der Einleitung wird betont, daß das Buch seine Aufgabe darin sieht, nicht nur künftige Forschungen zu fördern, sondern auch zu neuen Fragen anzuregen. Aus diesem Grunde ist auch der auf ungefähr ein Sechstel des Buches zusammengedrängte Abschnitt über die Phasen- und Gefügelehre ein Auszug aus den breiteren Darstellungen anderer Lehrbücher. Wohl mit Rücksicht auf die Beschränkung des Raumes sind theoretische Ableitungen dabei so gut wie ganz beiseite gelassen. Aber hier wie in allen folgenden Kapiteln beleben die vorzüglichsten Dünnschliffbilder und andere Abbildungen in eindrucksvoller Weise die Darstellung.

Die reichen Erfahrungen des Verfassers treten besonders in dem Abschnitt über die Hauptarten der metallographischen Ätzverfahren hervor. Zusammenstellungen der wichtigsten Ätzmittel und Ätzerscheinungen (Tab. III) liefern auch dem Geübteren willkommenes Erfahrungsmaterial. Die Gefügesonderheiten bei Erstarrungsprodukten von Schmelzen werden an Beispielen aus der Praxis vorgeführt. Es handelt sich dabei aber nicht um eine bloße Aufzählung, sondern um wissenschaftlich vertiefte Zusammenhänge, die durch Berücksichtigung der Tammannschen Kernhäufigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit die Eigentümlich-

keiten der Erstarrung von Schmelzen verständlich machen.

Die Betrachtungen über Gefügebau und Technologie der durch Kneten bearbeiteten Metalle, insbesondere die Darlegungen über Rekristallisation, sind die lückenlose Berichterstattung eines Autors, der bei der Lösung der hier auftretenden Probleme an erster Stelle selbst mitgearbeitet hat. Weniger zweckmäßig erscheinen dem Referenten die Ausführungen über Verlagerungshypothese und Röntgenforschung. Waren schon vorher gelegentlich Vorstellungen eingeführt worden, die durch die Forschungsergebnisse der letzten Jahre Änderungen erfahren mußten (z. B. die Betrachtung über Grenzschichten S. 110), so vermißt man noch mehr bei der Besprechung der röntgenographischen Ergebnisse die gerade hier so zwingenden rein geometrischen Beziehungen. Obwohl zahlreiche Laue-Photogramme mit normalen und verzerrten Beugungsflecken als der charakteristische Ausdruck von Metallpräparaten verschiedener Vorgeschichte diskutiert werden, ist doch an keiner Stelle die dem Laue-Diagramm zugrunde liegende Abbildungsgeometrie prinzipiell klargelegt. Gerade hier wird dem Leser klar, daß das Röntgenexperiment sofort jede Beweiskraft verliert, wenn ihm keine mathematische und physikalische Diskussion zuteil wird. — An einigen Stellen verläßt der Verfasser die referierende Darstellung und verfällt in eine polemische Behandlung einzelner physikalischer Fragen, wobei er sich mitunter in Gegensatz zu allgemein anerkannten Vorstellungen setzt (z. B. im Kapitel „Strukturtheoretisches" S. 201).

Die letzten Kapitel beschäftigen sich mit den technologischen Erfahrungen und theoretischen Grundlagen der Verfestigungs- und Fließvorgänge.

Es ist ein großer Vorzug des Buches, daß der Verfasser rückhaltlos seine persönliche Einstellung zu der von ihm seit vielen Jahren studierten Materie wiedergibt. Die Lektüre wirkt deshalb in jedem Teil anregend und ist geeignet, auch den rein praktisch Tätigen auf die Bedeutung der neuesten theoretischen Forschungen aufmerksam zu machen.

J. Leonhardt.

F. Klein, Elementarmathematik vom höheren Standpunkte aus. Dritte Auflage. 1. Bd. Arithmetik, Algebra, Analysis. Ausgearbeitet von E. Hellinger, für den Druck fertig gemacht und mit Zusätzen versehen von Fr. Seyfarth. Gr. 8°. XII u. 321 S., mit 125 Abbildungen. (= Bd. XIV der Sammlung „Grundlehren der math. Wiss. in Einzeldarstellungen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungsgebiete".) Berlin, Julius Springer. 1924. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Die gleichbetitelten, sehr bekannten Vorlesungen von F. Klein lagen bisher nur autographiert vor (1. und 2. Auflage); ihre, im wesentlichen unveränderte, Herausgabe in Buchform beginnt mit vorliegendem Band.

Die ursprüngliche Absicht war „den Fachvertretern der Mathematik an den höheren Schulen die Bedeutung ihrer akademischen Studien für ihre Berufstatigkeit, insbesondere was reine Mathematik angeht, in übersichtlicher Weise vor Augen zu stellen". Darüber hinaus aber ist dieser im besten Sinne anschaulich geschriebene, glänzende Überblick für jeden von höchstem Interesse, der sich mit Mathematik eingehender beschäftigt hat. Der vorliegende erste Band enthält eine mit zahlreichen Hinweisen auf die Anwendungen und auf den historischen Entwickelungsgang der Mathematik versehene Besprechung wichtiger Probleme der Arithmetik und Algebra, sowie der Differential- und Integralberechnung nebst einem Anhang über Mengenlehre und Zusätzen über Unterrichtsreform und über die Literatur.

Haupt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Köln Dr. Joseph Würschmidt zum ord. Professor der Physik an der National Universität in Tucuman (Argentinien). Harald G. Oddy zum ass. Professor der Chemie an der Universität von Florida.

Beurlaubt: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Berlin Dr. Wilhelm Westphal an das Landerziehungsheim Schloßschule Salem (Baden).

Vom Lehramt zurück: Der ord. Honorarprofessor für Textilchemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geh. Reg.-Rat Dr. Adolf Lehne.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 22. 15. November 1925. 26. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 24 am 5. Dezember 1925.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über elastische Nachwirkung bei verschiedenen Temperaturen.

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

Von H. König.

In neuerer Zeit wurde in verschiedenen Untersuchungen die elastische Nachwirkung in einer Anzahl von Fällen empirisch als proportional mit dem Logarithmus der Zeit gefunden. Die vorliegende Arbeit wurde nun auf Anregung von Herrn Privatdozenten Dr. Bennewitz ausgeführt, um im Anschluß an eine spezielle von ihm benutzte Formel[1]) experimentell zu prüfen, inwieweit das logarithmische Gesetz bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenem Material Gültigkeit besitzt. Es wurden Versuche an Glas, Kupfer, Messing, Aluminium bei Temperaturen zwischen 15° und 360° C gemacht. Die Methode war dieselbe wie bei Bennewitz: die Durchbiegung von einseitig horizontal eingeklemmten dünnen Stäben durch aufgesetzte Gewichte wird an einem Zeiger im Okularmikrometer eines Mikroskops beobachtet. Diese Methode hat den Vorzug großer Einfachheit; die Verschiebungen sind leicht zu beobachten, und die Belastung ist durchaus konstant. Allerdings bedingt sie inhomogene und ungleichmäßige Beanspruchung des Materials, was aber wohl kein wesentliches Bedenken bietet.

I. Versuchsanordnung.

Zu den Versuchen wurde ein (im Keller auf einem schweren dreifüßigen Holztisch aufgestelltes) Meßgestell benutzt, welches Mikroskop und Einklemmvorrichtung fest verband (Fig. 1). Es bestand wie dasjenige, welches Bennewitz zur Messung von Schwingungsdekrementen beschrieben hat[1]), aus schmiedeeisernen Schienen vom Querschnitt 30 × 7,5 mm. Ein Längsstück von 45 cm und ein Querstück von 17 cm bildeten ein liegendes *T*, an den drei Enden mit konisch

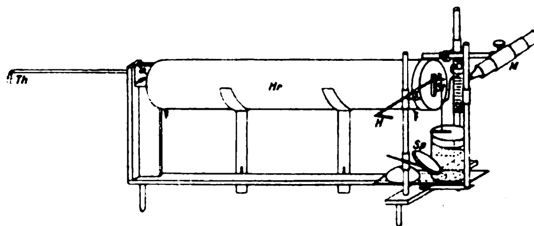


Fig. 1.

abgerundeten Füßen versehen. Am Ende des Längsstücks erhoben sich zwei nach Art eines *T*-Trägers zusammengesetzte Schienenstücke von etwa 16 cm. An ihrem oberen Ende befand sich die Einspannvorrichtung in Gestalt eines fast quadratischen Klemmbackens von 3 cm Kantenlänge, der mit zwei übereinanderliegenden Knebelschrauben gegen den *T*-Träger gepreßt wurde.

Der eine Fuß des Querstücks war (etwa 1 cm dick) nach oben über 20 cm hoch durchgeführt und trug das Mikroskop *M*. Dieses konnte nach Entfernung von dem zugehörigen Kugelstativ zunächst nur in seiner eigenen Richtung verstellt werden. Daher wurde folgende ein-

1) Physik. Zeitschr. **21**, 703, 1920.

1) Physik. Zeitschr. **25**, 417, 1924.

fache Führung auf der vertikalen Stange angebracht. Zwei nicht ganz zentrisch gebohrte Ringe von 1 cm Höhe und 2,5 cm Durchmesser, die sich durch Schrauben feststellen ließen, waren durch eine 3,5 cm lange Schraube verbunden, die im oberen Ring in einem Muttergewinde saß und im unteren drehbar befestigt war. Durch die letztere war bei festgeschraubtem unteren Ring der obere, dessen Führung noch durch eine Messinghülse verbessert wurde, vertikal fein einstellbar. An dem oberen Ring saß seitlich ein ähnlicher, um 90^0 gedreht, und durch diesen wurde horizontal eine 10 cm lange Stange gesteckt, an der das Mikroskop befestigt war. Dieses ließ sich somit in drei aufeinander senkrechten Richtungen verschieben, um die beiden Stangen drehen und in jeder Lage feststellen.

Dem Mikroskop gegenüber war eine weitere vertikale Stange eingeschraubt. Sie trug unten den verstellbaren Spiegel *Sp* zur Beleuchtung des Zeigers, einer haarfeinen Glasspitze, die als heller Strich auf dunklem Grund erschien. Auf derselben Stange saß oben ein Hebel (17 cm lang) zum Aufsetzen und Abnehmen der Gewichte; er war in einem gewissen Bereich frei drehbar und verschiebbar, hinten mit einem kleinen Griff, vorn mit einem seitlichen Häkchen versehen. Auf dieses wurde das Gewicht gehängt, dicht über die Aufsetzstelle am Stab *St* geführt und durch eine kleine Drehung am Griff zum Abgleiten gebracht. Das Gewicht bestand meistens aus einem kleinen, mit passenden Bleistückchen gefüllten Messingbecher mit einem Haken zum Aufsetzen auf den Stab und einer Öse für den Hebel. Für sehr kleine Belastung wurden Drahtreiter gebraucht. Zur Abnahme der Gewichte wurde das Häkchen des Hebels in die Öse des Gewichts geschoben und im gewünschten Zeitpunkt der Griff nach unten gedrückt.

Zur Messung der Gesamtdurchbiegung (von 1 bis 2 cm) diente eine in 0,1 mm geteilte Glasskala *Sk* von 5 cm Länge. Sie war mit einem besonderen Halter auf einer dritten vertikalen Stange verstellbar dicht hinter dem Zeiger befestigt (Vertikalstellung durch Vergleich mit danebenhängendem Lotfaden und seinem Spiegelbild). Die Zeigerstellung auf der Skala wurde mit einem dem Mikroskop gegenüberstehenden Fernrohr abgelesen. Auf Grund der beim Entlastungsversuch gemessenen Gesamtdurchbiegung wurde das Mikroskop für den Belastungsversuch schon nahezu in die richtige Höhe gebracht (sein Gesichtsfeld umfaßte rund 1 mm), infolgedessen für die genaue Einstellung nur kurze Zeit gebraucht (meist unter 1 min) und dadurch auch die Wartezeit für die Rückkehr in die Ruhelage abgekürzt.

Zur Veränderung der Temperatur waren die Stäbe mit einem Widerstandsheizrohr *Hr* aus Messing von 40 cm Länge und 5 cm innerem Durchmesser umgeben. Es war mit einer Isolierschicht von Magnesia unter Asbestpappe umkleidet, an den Enden außerdem mit Watte unter Papphülsen. An einem Ende war das Rohr geschlossen bis auf zwei Bohrungen für Stab und Thermometer. Auf dem andern Ende saß ein Deckel aus starker Asbestpappe mit Schlitz für das freie Stabende. Das Heizrohr lag auf zwei Stützen aus Eisenblech, die an der Längsschiene verstellbar angeschraubt waren. Gemessen wurde die Temperatur mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement *Th* (Drahtdicke 0,1 mm) in offenem Glasrohr.

Vorn an den Stäben war ein Glimmerplättchen befestigt, das zur Dämpfung von Schwingungen in ein Becherglas mit Wasser tauchte (etwa 10 cm unter dem Stab; in der Wasserfläche Platindraht von 0,4 mm); das letztere stand mittels einer durch Gegengewicht beschwerten Glasplatte mit auf dem Gestell. An der Dämpfung wurde bei den Metallstäben mit Hilfe eines nach oben gebogenen Drahtes auch der Zeiger in der Stabverlängerung mit Picein angekittet.

Die Stäbe hatten ferner am freien Ende einen hakenförmigen Sattel zur Aufnahme der Gewichte. Bei Glas wurde der Stab selbst so geformt; die Metalldrähte wurden durchbohrt und ein dünner Messingdraht (0,6 mm) hindurchgezogen, der oben zum Haken gebogen und unten mit der Dämpfung versehen wurde. Am andern Ende waren die Stäbe ungefähr 7 cm lang auf etwa das Doppelte verdickt, so daß die Durchbiegung dieses Stückes praktisch nicht in Betracht kam. Dadurch lag der Anfang der Stäbe im Innern des Ofens und war dem Temperaturgefälle an der Einklemmung im wesentlichen entzogen. Die Temperatur fiel an den Enden des Heizrohrs ziemlich stark ab, doch machte das für die Stäbe wegen ihrer Wärmeleitfähigkeit wenig aus. Die mittlere Temperatur des Ofens wurde etwa 10 cm vom hinteren Ende gemessen. Die absolute Größe der Temperatur wurde durch das Thermoelement mittels Galvanometers etwa mit der Genauigkeit eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers angegeben. Die zeitliche Änderung der Temperatur während eines Versuchs blieb meist unter 2^0.

Da im Anfang einer Beobachtung gewöhnlich Ablesungen in Abständen von wenigen Sekunden erforderlich waren, wurde ein Chronograph benutzt, den mir Herr Prof. v. Baeyer freundlichst zur Verfügung stellte, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank sage. Durch

den Chronographen wurden auf einem bewegten Papierstreifen beim Drücken einer Taste jedesmal, wenn der Zeiger durch einen Teilstrich ging, Zeichen gegeben, deren Zeit an nebenherlaufenden Sekundenmarken gemessen werden konnte. Für die späteren Ablesungen eines Versuchs wurde eine bei Beginn abgedrückte Stoppuhr benutzt.

II. Versuche und Ergebnisse.

Zunächst sei über die graphische Darstellung der Versuche bemerkt, daß $\lg t$ als Abszisse verwendet wurde, da es sich ja von vornherein um die Prüfung der Bennewitzschen Formel für die Belastungskurve

$$y = \beta' G \ln \frac{t+\tau}{\tau} \tag{1}$$

handelte[1]), wo y die Deformation bedeutet, G die Belastung, t die Zeit seit Belastungsbeginn, β' und τ Konstanten; diese Darstellung ist übrigens schon früher als zweckmäßig erkannt worden[2]). Die Entlastungskurven werden auf Grund von (1) nach dem sog. Superpositionsprinzip dargestellt durch

$$y = \beta' G \ln \frac{T+t}{t}, \tag{2}$$

da τ gegen jede beobachtbare Zeit verschwindend klein sein soll; T ist die Belastungsdauer, t die Zeit seit Aufhebung der Belastung. Die Entlastungskurven (E-Kurven) sollten also mit $\log \frac{T+t}{t}$ als Abszisse den Belastungskurven (B-Kurven) parallele Geraden sein; daher wird für die ersteren hier stets diese Abszisse benutzt.

In den meisten Fällen waren nun die Nachwirkungskurven mehr oder weniger gekrümmt; nur für gewisse Temperaturen, und zwar im besonderen bei Glas, oder für hinreichend kurze Zeiten, war das logarithmische Gesetz (1) in guter Näherung erfüllt. Allgemeiner ließen sich, wie seit langem bekannt[2]), die Kurven durch Formeln von der Gestalt

$$y = y_0 + a t^n \tag{3}$$

mit drei Konstanten darstellen, wobei aber für das beobachtete Stück merklich verschiedene Werte von n, a (und y_0) in einem gewissen Bereich ziemlich gleich gut brauchbar waren[1]). Mit Hilfe dieser Formel kann man die E-Kurven aus den B-Kurven berechnen und dann mit den beobachteten vergleichen. Man kann die Superposition, die bei den meisten theoretischen Ansätzen benutzt wurde, bei den E-Kurven aber auch ohne Formel prüfen, indem man an den B-Kurven die Differenz je zweier um die Belastungsdauer T verschiedener Ordinaten bildet, wobei zu weitgehende Extrapolationen von vornherein vermieden werden. Das Superpositionsprinzip fordert auch Proportionalität der Nachwirkung mit der Belastung. Auf diese beiden Punkte ist wegen des Fehlens einer exakten Formel bei den beobachteten Kurven besonders geachtet worden. —

a) Glas. Die größte Zahl von Versuchen wurde mit einem Stab aus gewöhnlichem leicht schmelzbaren Glas gemacht. Seine Dimensionen waren: Länge 38,7 cm (vom verdickten Ende bis zum Gewichtssattel), Durchmesser 2,01 mm (Mittelwert zwischen 1,98 und 2,04, der ungefähr dem am stärksten beanspruchten Ende entsprach); die Zeigerlänge, vom Gewicht ab gemessen, betrug 3,5 cm. Die verwendeten Gewichte waren $G_1 = 3.599$ g und $G_2 = 1{,}745$ g; soweit nichts anderes bemerkt, ist G_1 benutzt.

Die Temperatur wurde in Schritten von etwa 50^0 von Zimmertemperatur an bis 360^0 C gesteigert und ebenso wieder erniedrigt. Zunächst werden die nach dem Überschreiten der Höchsttemperatur erhaltenen Kurven behandelt. In Fig. 2 ist die Mehrzahl von ihnen graphisch wiedergegeben, links die B-, rechts die E-Kurven[2]).

Als Beispiel sei zunächst in Tab. I je ein B- und ein E-Versuch vollständig mitgeteilt[3]). Bei den Skalenteilen y des Okularmikrometers ist eine additive Konstante willkürlich, die für Fig. 2 passend gewählt wurde; die Zeit t ist in sec angegeben. Im absoluten Maß ist 1 Skalenteil nahezu gleich $^1/_{100}$ mm, genauer: 103 Skalenteile = 1 mm. Soweit für t Bruchteile angegeben sind, ist der Chronograph benutzt worden, dann zunächst die Stoppuhr bei vollen Teilstrichen abgelesen, endlich zu bestimmten Zeiten die Skalenteile auf 0,1, was also nahezu μ bedeutet.

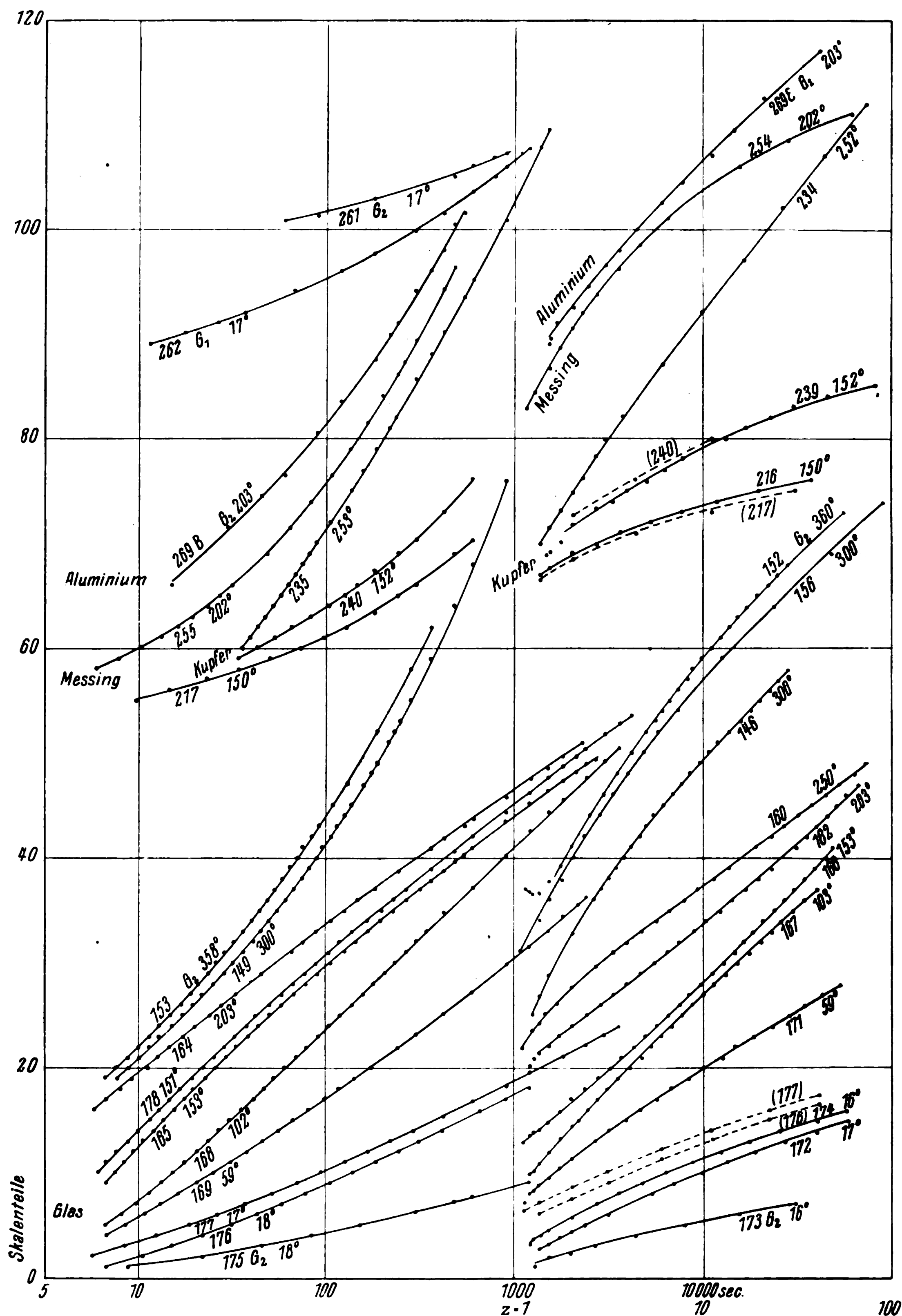
1) Über den Zusammenhang mit den Theorien von Wiechert und Boltzmann vgl. H. Jordan, Physik. Zeitschr. **25**, 579, 1924, sowie R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **33**, 185, 1925 und meine Dissert., Berlin 1925, S. 20 ff.

2) Vgl. z. B. E. Wiechert, Wied. Ann. **50**, 335, 546, 1893; H. Jordan, Dissert. Göttingen 1907; H. Cassebaum, Ann. d. Phys. **34**, 106, 1911.

1) Es wurde auch versucht, die Formel $y = y_0 + \beta' G \log \frac{t+\tau}{\tau}$ mit endlichen Werten von τ anzuwenden, die aber erheblich schlechter paßte als die Potenzformel (3).

2) Die Numerierung ist so beibehalten, wie sie sich bei der zeitlichen Folge der Versuche ergab.

3) Die Beobachtungsdaten für sämtliche Kurven von Fig. 2 finden sich in der Dissertation.



120
100
80
60
40
20
0
Skalenteile
5
10
100
1000
10000 sec.
10
100
z-1
262 G1 17°
261 G2 17°
269 B G2 203°
Aluminium
255 202°
Messing
235
258°
240 152°
Kupfer
217 150°
269 B G2 203°
254 202°
252°
234
Aluminium
Messing
239 152°
(240)
216 150°
(217)
Kupfer
152 G2 360°
156 300°
146 300°
153 G2 358°
149 300°
164 203°
178 151°
165 153°
168 102°
169 59°
Glas
177 17°
176 18°
175 G2 18°
160 250°
182 203°
180 153°
167 103°
171 59°
(177)
(176) 174 16°
172 17°
173 G2 16°

Fig. 2.

Tabelle I.

Belastung				Entlastung			
176,		17,8°,		174,	16,3°,	$T = 300$ sec	
t	y	t	y	t	y	t	y
6,7	1	139	10	0	1,9	80	9
10,4	2	185	11	5,3	16	118	8
15,0	3	243	12	7,7	15	175	7
22,0	4	315	13	12,2	14	300	5,7
31,1	5	420	14,0	18,1	13	600	4,45
42,8	6	660	15,9	26,5	12	900	3,95
58	7	900	17,0	37,8	11	1200	3,6
78	8	1200	18,1	56	10	1560	3,2
104	9						

Durch die beobachteten Punkte wurde immer eine „glatte" Kurve gezogen. Zur Darstellung dieser Kurve durch die Formel (3) wurde der Exponent n aus zwei Ordinatendifferenzen zwischen drei geeigneten Zeitpunkten näherungsweise berechnet und dann a bestimmt.

In Tabelle II sind die Ordinaten der B-Kurven 176 und 177 für einige Werte von t mit den mit zwei verschiedenen Exponenten berechneten verglichen (für $t = 10$ willkürlich gleichgemacht); beide genügen fast gleich gut zur Darstellung der Beobachtung.

Für den E-Versuch 174 in Tabelle I ist bei 0 die Anfangsstellung des Zeigers angegeben, während die übrigen Zeiten vom Augenblick der Entlastung an gerechnet sind. (Die Belastungsdauer T betrug bei allen in Fig. 2 gezeichneten Versuchen 300 sec, außer 269 bei Aluminium mit 600 sec; die E-Kurven wurden, wie einige Versuche zeigten, durch Änderung von T kaum beeinflußt.)

Tabelle II.

t	176	177	$n = 0{,}10$ ($a = 20{,}9$)	$n = 0{,}12$ ($a = 15{,}9$)
6	2,2	2,2	2,1	2,1
10	3,4	3,4	3,4	3,4
30	6,4	6,4	6,5	6,4
100	10,4	10,2	10,2	10,1
300	14,2	14,1	14,1	14,0
1000	18,8	18,8	18,8	18,8
3000	—	23,2	23,6	23,6

In Tabelle III sind die E-Kurven 172 und 174 für einige Abszissen $z = \frac{T+t}{t} = 1 + \frac{T}{t}$ verglichen mit der aus $n = 0{,}10$ berechneten; diese verläuft etwas flacher als die beobachteten. Dasselbe zeigt die direkte graphische Ableitung der E- aus der B-Kurve, Tabelle IV; in den ersten drei Spalten stehen die aus 176 und 177 entnommenen Wertpaare (t, y), die zur Zeichnung der E-Kurven dienen (siehe die gestrichelten Kurven (176) und (177), Fig. 2), in den folgenden Spalten zu einigen Werten von z die Ordinaten der wirklichen und der superponierten Kurven (mit $z = 40$ als Ausgangspunkt). Die letzteren zeigen in ihrem etwas zu flachen Verlauf eine

Tabelle III.

z	172	174	$n = 0{,}10$ ($a = 20{,}9$)
50	14,6	14,6	14,6
25	12,8	12,9	12,8
10	10,1	10,3	10,3
5	7,8	8,1	8,2
2,5	5,2	5,5	6,0
1,2	2,2	2,2	3,4

systematische Abweichung von den beobachteten Kurven, während die kleine Differenz zwischen diesen sich nicht einsinnig ändert. In erster Annäherung kann man das Superpositionsprinzip aber noch als erfüllt ansehen. Doch liegt die Abweichung nicht an etwas höherer Temperatur bei den E-Versuchen, wo sie vielmehr etwa 1° niedriger als bei der Belastung (und auf 0,1° konstant) war.

Tabelle IV.

t	(176)	(177)	z	172	174	(176)	(177)
7,5	11,6	11,5	40	11,5	11,5	11,5	11,5
14	10,15	10,05	20	9,6	9,7	9,8	9,8
30	8,2	8,1	10	7,5	7,7	7,8	7,9
60	6,35	6,35	5	5,2	5,5	5,6	5,8
140	4,15	4,15	2,5	2,6	2,9	3,3	3,4
300	2,6	2,65	1,4	0,35	0,4	1,2	1,4
900	1,1	1,2	1,1	—	−0,8	—	0,4
3000	—	0,4					

Mit den Versuchen 175 und 173 (Fig. 2) mit rund auf die Hälfte verminderter Belastung wurde die Proportionalität zwischen Nachwirkung und Belastung geprüft und gut bestätigt gefunden. In Tabelle V ist neben dem Wert $n = 0{,}10$ von Tabelle II der erheblich größere 0,14 benutzt, der ein wenig besser paßt; für $n = 0{,}10$ aber ist das Verhältnis der Faktoren a von Gleichung (3) zwischen Versuch 177 und 175: $\frac{20{,}9}{10{,}15} = 2{,}06$, was in den Fehlergrenzen genau mit $\frac{G_1}{G_2} = \frac{3{,}599}{1{,}745} = 2{,}06$ übereinstimmt (ebenso mit dem Verhältnis der Gesamtdeformationen). Dagegen verläuft die aus 175 berechnete E-Kurve wieder etwas flacher als die beobachtete 173, und zwar mit $n = 0{,}14$ noch mehr als mit 0,10.

Tabelle V.

t	175	$n = 0,10$ ($a = 10,15$)	$n = 0,14$ ($a = 6,02$)	z	173	$n = 0.10$ ($a = 10.15$)	$n = 0,14$ ($a = 6,02$)
10	1,1	1,1	1,1	30	6,9	6,9	6,9
30	2,4	2,6	2,5	10	5,3	5,4	5,5
100	4 3	4,4	4,3	5	4,2	4,4	4,6
300	6,2	6,2	6,2	2	2,5	3,0	3,2
1000	8,7	8,6	8,6				

Als nächsthöhere Temperatur wurde etwa 60° gewählt. Die Kurven (169 und 171, Fig. 2) sind hier weniger, aber noch merklich gekrümmt. In Tabelle VI sind sie mit entsprechend kleineren Exponenten dargestellt (eingeklammerte Zahlen sind extrapoliert); die wirkliche E-Kurve 171 ist wieder, wenn auch nur wenig, steiler als die berechnete.

Tabelle VI.

t	169	$n = 0,06$ ($a = 67,6$)	$n = 0,07$ ($a = 55,4$)	z	171	$n = 0,07$ ($a = 55,4$)
7	4,1	4,1	4,1	50	27,7	27,7
10	5,7	5,7	5,7	25	24,5	24,6
30	10,9	11,0	10,9	10	20,0	20,3
100	17,1	17,2	17,1	5	16,4	16,8
300	23,2	23,2	23,1	2,5	12,7	13,2
1000	30,4	30,4	30,5	1,2	(7,8)	9,0
2500	(36,5)	36,1	36,3			

Bei 100° waren die Kurven (168 und 167, Fig. 2) nur noch sehr wenig gekrümmt, besonders die B-Kurve, die bis auf den Anfang (der vielleicht durch Beobachtungsfehler entstellt ist) durchaus geradlinig erscheint, während die E-Kurve eine, wenn auch geringe, Krümmung in ihrem ganzen Verlauf zeigt; die mittlere Steigung von beiden ist annähernd gleich.

Bei 150° waren die B-Kurven (165, 178, Fig. 2) dadurch ausgezeichnet, daß ihre Steigung mit t abnahm, was nur noch bei 200° (schon schwächer) vorkam, sonst aber nicht mehr gefunden wurde, weder bei Glas noch bei Metallen. Dieser Verlauf scheint jedenfalls viel seltener zu sein als der „normale" mit wachsender (oder konstanter) Steigung. Besonders auffällig ist, daß die Gesamtsteigung der Kurven bei 150° kleiner, die Geschwindigkeit der Nachwirkung geringer ist als bei 100°. Sie waren durchaus reproduzierbar; Versuch 178 ist erst angestellt, nachdem die ganze Versuchsreihe von 360° bis Zimmertemperatur fertig war. Sein Verlauf stimmt mit dem von 165 gut überein; kleine Abweichungen erklären sich durch ungleichsinnige Temperaturschwankungen. Hierdurch wird anscheinend die Nachwirkung selbst nicht merklich beeinflußt, sondern nur indirekt infolge der Änderung des Elastizitätsmoduls.

Tabelle VII zeigt die Darstellung dieser Versuche durch eine Potenzformel mit negativem Exponenten. Danach müßte y einen bestimmten Endwert erreichen, doch bleibt schon bei 3000 sec der berechnete hinter dem beobachteten Wert zurück. Die wirkliche E-Kurve 166 (Fig. 2) stimmt hier gut mit der berechneten überein, doch liegt die Abweichung von 0,1 Skalenteil im früheren Sinne; ihre Krümmung ist ebenfalls der gewöhnlichen entgegengesetzt.

Tabelle VII.

t	165	178	$n = -0,08$ ($a = -122,6$)	z	166	$n = -0,08$ ($a = -112,6$)
7	9,4	9,7	9,5	30	36,9	36,9
10	12,5	12,5	12,5	10	28,2	28,3
30	21,3	20,9	21,1	5	23,1	23,2
100	29,7	29,3	29,7	2	16,8	16,9
300	36,8	36,2	37,0			
1000	43,9	43,4	44,0			
3000	(50.3)	50,2	49,9			

Bei 200° waren die Kurven (164 und 162, Fig. 2) wieder wenig gekrümmt, aber noch in demselben Sinne wie bei 150°. Auch hat ihre Gesamtsteigung noch weiter abgenommen. Die E-Kurve ist wieder etwas steiler als die B-Kurve. Ein Versuch mit G_2 zeigte, daß die Proportionalität mit der Belastung erfüllt war: Steigungsverhältnis 2,07 bei Gewichtsverhältnis 2,06.

Bei 250° sind die Kurven auch noch sehr wenig, aber wieder „normal" gekrümmt. Der E-Versuch 160 (Fig. 2) ist in der Hauptsache geradlinig und noch etwas flacher als bei 200°. Der steilere Abfall am Ende könnte von einer äußeren Störung (Temperaturschwankung) herrühren; solche Abfälle am Schluß der E-Kurven kamen aber öfter vor, die umgekehrte Umbiegung nach oben dagegen bei reiner Nachwirkung nicht.

Bei 300° wurde der Glasstab etwa einen Monat lang gehalten (bei den andern Temperaturen nur je einige Tage). Innerhalb dieses Zeitraums ging die Steilheit der Kurven von

der anfänglichen auf ungefähr den dritten Teil zurück; sie waren dann nach den Versuchen bei 360° kaum noch gegen die letzten vorher verändert. Der größte Rückgang wurde übrigens schon in den ersten Tagen bemerkt. Es ist also hier durch genügend lange Dauer der Erwärmung schon vor weiterer Temperaturerhöhung eine Art stabiler Zustand eingetreten. Dieser Vorgang wird gewöhnlich bei Metallen als Akkommodation bezeichnet.

Der letzte B-Versuch 149 vor 360°, ein etwas früherer E-Versuch 146 und ein späterer 156 (Fig. 2) ist in Tabelle VIII dargestellt mit dem gegen früher erheblich vergrößerten Exponenten 0,25, entsprechend der starken Krümmung der Kurven. Wieder ist die wirkliche E-Kurve etwas steiler als die berechnete.

Tabelle VIII.

t	149	$n = 0,25$ $(a = 14,9)$	z	146	156	$n = 0,25$ $(a = 14,9)$
8	19,2	19,2	50	—	71,6	71,2
10	21,0	21,0	30	68,0	68,0	68,0
30	29,5	29,9	10	58,9	59,0	60,2
100	41,5	41,5	5	52,4	52,4	53,9
300	56,1	56,5	2	42,3	41,9	43,8
1000	(78,3)	78,4				

Bei der höchsten angewendeten Temperatur von 360° trat schon ein deutliches Fließen, d. h. eine mit der Zeit wachsende Dauerformation, unter der Wirkung des Eigengewichts des Stabes auf (bei 300° noch kaum merklich). Man kann es bei den E-Kurven daran erkennen, daß sie gegen Ende des Versuchs nach oben umbiegen. Anfänglich sank der Zeiger in etwa 6, später in 20 min um 1 Skalenteil im Mikroskop. Am zweiten Tag wurden auch Versuche mit der kleineren Belastung G_2 gemacht; da die Fließgeschwindigkeit gegen die Nachwirkung klein war, ergab sich auch hier nahezu Proportionalität mit der Belastung: Steigungsverhältnis 2,08 bei Gewichtsverhältnis 2,06. Die allmähliche Änderung des Nachwirkungsverlaufs war bei 360° viel geringer als vorher bei 300°, wahrscheinlich, weil sich hier schon angenähert ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte[1]), so daß es sich bei 360° nur noch um eine geringe innere Änderung handelte.

Die Versuche mit G_2 (153 und 152, Fig. 2) verlaufen denen mit G_1 bei 300° ungefähr parallel, die Nachwirkung ist also gegen letztere etwa verdoppelt; sie sind in Tabelle IX mit $n = 0,22$ dargestellt. Die Übereinstimmung bei der B-Kurve ist so gut wie in den früheren Beispielen, hieran also ein Fließen nicht zu erkennen. Die wirkliche E-Kurve ist wieder steiler als die berechnete, obwohl sie durch das Fließen eher um ein Geringes zu flach wird. —

Tabelle IX.

t	153	$n = 0,22$ $(a = 20,18)$	z	152	$n = 0,22$ $(a = 20,18)$
7	19,4	19,5	50	84,4	83,7
10	22,0	22,0	20	77,2	77,2
20	27,7	27,5	10	71,1	71,4
50	36,4	36,2	5	64,0	64,8
100	44,1	44,0	3	58,1	59,2
180	51,6	51,6	2	53,2	54,3
360	62,0	62,0			

Diese Auswahl von Kurven mag genügen; die bei aufsteigender Temperatur erhaltenen bieten nichts wesentlich Neues. Übrigens finden sich auch einige Angaben über die letzteren in Tabelle X und XI, in denen sämtliche Versuche an dem besprochenen Glasstab (soweit keine grobe Störung vorlag) verzeichnet sind. Die Buchstaben a und b vor der Nr. bedeuten: vor bzw. nach der Erwärmung auf die Höchsttemperatur von 360°. Die dahinter eingeklammerten Zahlen geben die ungefähre Dauer der betreffenden Temperatur ϑ in Tagen an; für ϑ ist, wenn die langsamen zeitlichen Schwankungen 3° übersteigen, ein Intervall angegeben. Unter G bedeutet Ziffer 1: $G_1 = 3,599$ g, Ziffer 2: $G_2 = 1,745$ g; y_{10} ist die gesamte Durchbiegung in cm 10 sec nach Belastungsbeginn (in der Regel aus der zu einer späteren Zeit gemessenen und aus der B-Kurve ermittelt).

Mit y_{10} ist der Elastizitätsmodul E, wie üblich in $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$, berechnet. Da y_{10} an der Spitze des Zeigers von der Länge s gemessen wurde, erhält man die wahre Durchbiegung an der Stelle des Gewichts auf Grund der Gleichung der elastischen Linie durch Multiplikation mit $\frac{2l}{2l + 3s}$ (l Länge, r Radius des Stabes). Für E gilt dann, mit dem Formfaktor $F = \frac{4l^3}{3\pi r^4}$ (dessen Temperaturabhängigkeit zu vernachlässigen war):

$$E = 10^{-8} F \frac{G}{y_{10}} \left(1 + \frac{3s}{2l}\right),$$

wenn G in g, die Längen in cm gemessen werden. Die Werte von E sind wegen der Ungenauigkeit in den Stabdimensionen in abgerundeten Zahlen angegeben; sie ergaben sich

1) Vielleicht durch Ausgleich innerer Spannungen, was allerdings nach H. Schönborn, Zeitschr. f. Phys. 22, 305, 1924, an dem Verschwinden der Doppelbrechung beurteilt, erst bei höheren Temperaturen merkbar wird.

Tabelle X. Glas, Belastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	d_3	d_4	T	T_1 min	y_d
a	113	19.6	1	1,466	6750	5.7	6,2	6,5	7,0	3630	20	8
	114	19.9	1	1.465	6750	5.6	6,1	6,6	7,1[1]	24060	750	5
	117	19,1	2	0,713	6750	2.6	2,9	3,2	3.2	4980	35	5
b	176	17.8	1	1,416	7000	3,1	3,8	4,1	4.4	1260	75	1
	177	17.3	1	1.414	7000	3,1	3,7	4,1	4,5	3660	200	0
	175	17,8	2	0.687	7000	1,4	1,8	2,1	2,3	1260	20	1
a (4)	124	58	1	1.497	6650	8.3	9,0	10,0	10,7	6060	100	7
	119	56	2	0.729	6600	3.9	4,4	4 8	—	540	20	0
b (2)	169	59	1	1.442	6900	5.4	6,1	6,3	7,0	2460	100	0
a (2)	129	102	1	1,542	6450	12,1	12,4	12,2	11,0	1860	4	26
	128	100	2	0.749	6450	5.9	6,0	6 0	5,9	2460	21	2
b (1)	168	102	1	1.468	6750	8.1	8,4	8,5	8,7	3725	235	1
a (3)	133	146—151	1	1,584	6250	11.5	11,0	11,0	11,9	4560	120	0,5
	132	151	2	0.771	6250	5,2	5,2	5,2	5,7	4020	27	4
b (2)	165	153	1	1,506	6600	9.1	8,1	7,4	6,8	2760	72	1
(1)	178	151	1	1.505	6600	8,8	7.9	7,3	6,9	4260	90	3
a (2)	137	197—202	1	1,623	6100	10,5	10.5	11,2	11,8	3660	120	5
	136	207	2	0,791	6100	5.1	5.2	5,6	6,4	2190	15	8
b (2)	164	203	1	1.543	6450	7,2	6.9	6,5	6,1	2300	104	8
a (4)	138	249—253	1	1.654	6000	12.1	14.4	18,8	(27,1)	1020	37	11
	139	251—255	2	0,800	6000	5.3	6,0	7,5	—	660	33	0
b (2)	161	254	2	0,762	6300	3.0	3.3	3.9	—	612	40	4
a (32)	145	295—299	1	1,617	6150	9.8	12,2	16,3	21,6	1860	160	11
	144	301	2	0,785	6150	4.9	6.5	8.7	10,7	3660	50	10
	149	298—304	1	1,604	6200	8,9	11.6	15,3	(21,5)	960	48	6,5
(2)	150	362	1	1,669	5950	22.8	27,4	—	—	300	90	20
	153	356—360	2	0.808	5950	9.9	12,1	15,9	—	490	20	11

1) $d_5 = 7{,}8$, $d_6 = 8{,}8$.

in den Fehlergrenzen für beide Belastungen gleich (Hookesches Gesetz) und waren nach der Erwärmung auf 360° durchweg größer als vorher. — Aus y_{10} findet man auch die Dilatationen längs des Stabes; ihr Maximum in der äußeren Faser am eingeklemmten Ende blieb unter 0,00029.

Die auf E folgenden Spalten bieten ein ungefähres Maß für die Nachwirkung, d. h. für ihre Geschwindigkeit. Es bedeuten nämlich die d-Werte Änderungen von y in Mikrometerteilen für in der logarithmischen Skala gleiche Zeitintervalle von der Größe 0,5, und zwar in Tabelle X d_1 bis d_4 von 10 bis 1000 sec ($\lg t$ von 1 bis 3), in Tabelle XI d_1 und d_2 von $z = 31{,}6$ bis 3,16 ($\lg z$ von 1,5 bis 0,5). Schon aus zweien der d-Werte kann man mit einer Potenzformel (at^n) den Verlauf zwischen den zugehörigen Zeiten und noch etwas darüber hinaus annähernd berechnen. Bei geradlinigen Kurven müssen alle d-Werte gleich sein, und aus ihnen ist dann das β' in Formel (1) und $\beta = \frac{\beta'}{F}$ zu berechnen[1].

1) Für einige nahezu geradlinige Versuche seien hier β und $\gamma = -\lg \tau$ (auch schon für Metalle) aufgeführt, um die große Abhängigkeit ihrer Werte von Temperatur und Vorbehandlung zu zeigen:

	Nr.	ϑ	$\beta \cdot 10^5$	γ
Glas	a 113	20	4.9	131
	b 176	18	2.7	234
	b 168	100	7.0	92
	b 164	200	6.3	109
Kupfer . . .	a 194	16	0.91	404
	d 242	15	0.22	1460
	d 236	250	9.4	38
Messing . . .	a 241	16	0.24	1540
Aluminium .	a 262	17	3.2	198
	b 276	18	2.2	288

Die Nachwirkung war in Gruppe b durchweg kleiner als in a; in beiden Gruppen hatte sie um 200° herum ein relatives Minimum, das in b mit einer Umkehr der Krümmung verbunden war.

Schließlich ist in Tabelle X und XI noch die Gesamtdauer T der Belastung in sec und die remanente Deformation y_d zur davorstehenden Zeit T_1 in min angegeben, in Tabelle X nach der Glasskala in 10^{-3} cm, in Tabelle XI in Mikrometerteilen (von denen 1030 gleich 1 cm waren). Diese bleibenden Deformationen hängen von verschiedenen Umständen ab, vor allem von der Belastungsdauer, von der Temperatur, von der Belastung, außerdem aber von der Vorbehandlung, von dem kleinen Stoß bei

Tabelle XI. Glas, Entlastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	T	$T_{1\,\mathrm{min}}$	y_d
a	109	20.0	1	1,467	6750	—	5,8	65	11	0,7
	110	19,5	1	—	—	—	5,3	62	21	0,5
	111	19,5	1	1,466	6750	6,1	6,1	300	72	0,6
	112	19,5	1	1,468	6750	6,0	6,4	600	100	0,4
	115	19,8	2	—	—	—	3,1	60	20	0,0
	116	19,6	2	0,710	6800	2,7	3,0	300	37	0,2
b	172	16,8	1	1,412	7000	3,3	4,0	300	15	1,9
	174	16,3	1	1,414	7000	3,1	3,9	300	17	0,8
	173	16,1	2	0,688	7000	1,7	1,9	300	51	1,0
a (4)	122	58	1	1,497	6650	—	(9,5)	60	32	— 0,4
	123	57	1	1,498	6650	9,0	9,2	300	20	1,5
	120	57	2	—	—	—	4,1	60	47	0,0
	121	57	2	0,728	6600	3,9	4,4	300	48	0,2
b (2)	170	59—63	1	1,441	6900	—	(6,2)	300	70	— 1,8
	171	59	1	1,439	6900	5,6	6,0	300	42	0,6
a (2)	127	100	1	1,546	6400	9,7	12,1	300	35	0,9
	125	102	2	—	—	—	5,8	62	10	0,9
	126	100	2	0,746	6450	6,0	6,1	600	60	3,6
b (1)	167	103	1	1,471	6750	8,3	8,8	300	25	1,7
a (3)	131	152	1	1,588	6250	11,2	11,0	300	73	1,1
	130	150	2	0,770	6250	5,6	5,3	300	30	0,9
b (2)	166	152—156	1	1,504	6600	9,1	8,3	302	45	0,4
a (2)	135	202	1	1,623	6100	11,6	11,7	300	26	— 1,8
	134	201	2	0,793	6050	5,3	5,3	360	20	2,0
b (2)	162	203	1	1,545	6400	7,4	7,3	300	55	1,3
	163	204	2	0,748	6450	3,6	3,5	300	42	0,1
a (4)	141	249	1	1,642	6050	(10,0)	11,0	300	20	2,6
	140	249—255	2	0,797	6050	4,7	4,8	300	20	2,5
b (2)	159	253	1	1,572	6300	6,9	7,1	300	20	2,9
	160	250	1	1,570	6300	6,7	6,7	300	51	0,8
a (32)	142	300—293	1	1,711	5800	—	(22,3)	300	30	16,7
	143	306—310	2	0,825	5850	9,3	13,2	303	20	9,3
	146	300	1	1,612	6150	9,6	11,4	302	22	5,2
	147	302	2	0,781	6150	—	6,2	360	9	7,0
	148	301	1	1,608	6150	9,3	12,0	300	34	3,3
b (3)	156	299—304	1	1,605	6200	9,4	11,6	300	85	1,7
	157	304	1	1,602	6200	9,4	11,8	301	72	1,7
(2)	151	361	1	1,664	5950	21,6	26,5	301	60	16,1
	152	358—363	2	0,811	5950	10,0	12,3	300	25	7,5
	154	365	1	1,666	5950	—	25,5	302	26	16,4

Belastungsänderung; ferner ist zu bedenken, daß Temperaturschwankungen die Zeigerstellung beeinflussen. Daher sind die Werte von y_d unregelmäßig verteilt, und es kann sogar einmal ein negativer herauskommen. Im großen ganzen weisen sie aber natürlich eine systematische Zunahme mit den erstgenannten drei Faktoren auf; offenbar geht hierbei die „reine“ Nachwirkung, wo y_d für $t = \infty$ unmerklich ist, kontinuierlich in die mit Fließen verbundene über. —

Versuche mit andern Glasfäden und -stäben ergaben keine weiteren Besonderheiten. Erwähnt sei nur, daß zwei dieser Fäden eine besonders große Abweichung von der Superposition aufwiesen. Ihre Kurven waren sehr angenähert geradlinig, aber die E-Kurve hatte 1,2 bis 1,4 mal so große Steigung wie die B-Kurve.

b) Metalle. Die Metalle zeigten, entsprechend ihrer kristallinen Struktur und ihrer Plastizität, ein komplizierteres Verhalten gegenüber Erwärmungen, doch unterschied sich der Kurvenverlauf bei ihnen nicht typisch von dem des amorphen Glases.

Die meisten Versuche an Metallen wurden mit einem harten (gezogenen) Kupferdraht gemacht. Die Verdickung des eingeklemmten Endes wurde durch eine fest darübergezogene Messinghülse erreicht. Die Dimensionen des Stabes waren: Länge 38,2 cm, Durchmesser 2,52 mm (2,50 bis 2,54 mm); Zeiger 3,2 bzw. 3,35 cm (für c und d, s. u.). Die benutzten Gewichte waren $G_1 = 18{,}10$ g, $G_2 = 9{,}333$ g, $G_3 = 1{,}736$ g.

Tabelle XII und XIII enthalten wieder sämtliche Versuche; die einzelnen Spalten bedeuten dasselbe wie in Tabelle X bzw. XI. Der Draht wurde zuerst stufenweise bis 300° erwärmt (a) und wieder abgekühlt (b). Dann wurde er in einem Quarzgutrohr unter Stickstoff etwa zwei

Tabelle XII. Kupfer, Belastung.

	Nr.	ϑ	G	v_{10}	E	d_1	d_2	d_3	d_4	T	T_1 min	ν_d
a	194	16,0	2	0,828	11 900	(2,1)		(2,4)		1620	8	2
	195	16,2	1	1,605	11 900	(4,3)		(2,5)	—	480	—	—
b	220	15,1	2	0,810	12 200	(0,4)		(0,4)		650	5	2
	221	15,1	1	1,561	12 200	(0,7)		(0,7)		480	2	7
c	223	13,4	2	0,758	13 000	(0,9)		0,6	—	520	80	0
	224	15,3	2	0,761	13 000	(0,8)		0,7	(1,1)	660	2	3
d	242	15,1	2	0,710	14 000	(0,5)		0,4	(0,5)	660	2	0
a (1)	197	59	2	0,838	11 800	(3,9)		2,2	(2,5)	660	3	5
c (2)	228	61	2	0,767	12 900	(1,2)		1,0	1,7	1860	3	7
d (1)	241	61	2	0,723	13 700	(0,8)		0,8	—	635	2	5
a (1)	199	101	2	0,843	11 700	(3,1)	3,4	4,2	6,4[1]	4320	20	19
a (2)	200	148	2	—	—	—	7,0	9,5	10,7	960	10	20
	202	155	2	0,854	11 500	(3,9)	4,8	5,8	8,4	1560	36	7
b (1)	217	150	2	0,844	11 700	(2,5)	3,3	5,3	(8,2)	960	12	8
c (1)	229	150	2	0,788	12 600	6,6	10,3	14,3	(24,7)	960	15	34
d (1)	240	152	2	0,742	13 500	—	5,2	6,9	(10,0)	660	7	9
a (2)	203	201	2	0,864	11 400	(7,8)	9,6	13,2	(21,0)	660	5	22
	204	200	2	0,861	11 500	(6,6)	7,6	9,2	11,8	1860	260	14
a (4)	209	250	2	0,906	10 900	(15,8)	(19,2)	—	—	60	1	19
	211	252	2	0,906	10 900	—	—	25,4	—	510	1	45
	212	251	2	0,903	10 900	(15,7)	19,5	(27,5)	—	420	740	14
b (2)	215	249	2	0,914	10 800	(18,9)	22,1	—	—	300	5	23
c (1)	232	252	2	0,840	11 800	—	17,5	21,2	(30,6)	960	6	47
d (2)	235	253	2	0,819	12 100	—	(12,6)	14,6	16,7	1505	19	15
	236	250	3	0,152	12 100	2,0	1,9	2,1	(2,3)	690	2	2
(2)	233	361	2	0,936	10 600	—	27,6	374,	—[2]	600	30	100
(1)	237	360	3	0,166	11 100	3,2	3,3	4,8	7,5	1260	6	13

1) $d_5 = 10{,}2$. 2) 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

Tabelle XIII. Kupfer, Entlastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	T	T_1 min	ν_d
a	189	15,8	2	0,831	11 800	1,0	1,0	300	20	0,8
	190	15,8	2	0,833	11 800	1,0	1,0	600	18	1,5
	191	15,8	1	1,604	11 900	2,3	2,5	300	20	1,9
	192	16,0	1	1,602	11 900	2,1	2,4	600	20	2,1
b	218	15,1	2	0,813	12 100	—	0,3	300	15	3,1
	219	15,1	1	1,564	12 200	—	0,5	300	5	1,6
c	222	13,3	2	(0,767)	13 000	—	(0,1)	300	10	7,7
	225	14,6	2	0,758	13 000	(0,1)	(0,1)	300	10	0,3
a (1)	196	58	2	0,837	11 800	1,4	2,0	300	10	0,9
c (2)	226	61	2	0,770	12 900	0,5	0,5	300	10	5,5
	227	60	2	0,763	13 000	0,4	0,6	300	10	2,4
a (1)	198	99	2	0,848	11 600	3,0	3,6	300	30	4,6
a (2)	201	153	2	0,856	11 500	4,6	5,5	300	32	2,6
b (2)	216	150	2	0,841	11 700	(2,3)	3,1	300	25	3,0
c (1)	230	151	2	0,786	12 600	5,2	7,2	300	95	6,7
d (1)	239	152	2	0,747	13 400	3,9	5,2	300	12	12,4
a (2)	205	200	2	0,860	11 500	5,7	6,0	300	25	5,8
a (4)	206	255	2	0,896	11 000	9,8	12,0	300	15	26,6
	208	250	2	0,905	10 900	13,0	15,8	300	23	35,3
	210	251	2	0,911	10 800	—	16,2	300	30	28,0
	213	252	2	0,907	10 900	13,9	16,9	300	65	14,0
b (2)	214	249	2	0,920	10 700	—	19,2	300	20	29,0
c (1)	231	251	2	0,845	11 700	—	(13,6)	300	30	51,5
d (2)	234	252	2	0,819	12 100	11,8	12,0	300	15	15,8
(1)	238	252	2	0,825	12 000	12,3	12,3	300	20	16,2
(1)	243	251	2	0,826	12 000	12,4	12,4	300	20	14,2
(2)	233	361	2	0,936	10 600	16,8	17,6[1]	600	30	100[1]

1) 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

Stunden bei schätzungsweise 500 bis 600° geglüht, also weich gemacht, und danach von neuem im Meßgestell bei aufsteigender (c) und absteigender (d) Temperatur bis 360° untersucht; der E-Versuch 243 bei 250° wurde zum Schluß für sich gemacht, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen.

Nach jeder Erwärmung hat der Elastizitätsmodul, nach dem Glühen besonders stark, zugenommen, was hier wohl ohne weiteres durch Rekristallisation zu deuten ist[1]); nur bei 250° b ist E nach der Erwärmung auf 300° etwas kleiner als vorher bei a. Nach dem Glühen war der Draht sehr viel weicher, sein Widerstand gegen plastische Deformation geringer (die Elastizitätsgrenze niedriger) geworden, der Widerstand gegen elastische (reversible) Verbiegung aber gestiegen. Es kam daher auch leicht einmal vor, daß y_{10} durch einen Stoß beim Gewichtsaufsetzen zu groß wurde; dann fällt aber auch y_d aus den übrigen Werten heraus, so daß man den Fehler mit genügender Sicherheit korrigieren kann (als Beispiel ist in Tabelle XIII Nr. 222, verglichen mit 225, unkorrigiert gelassen). — Die maximale Dilatation war bei der größten Durchbiegung von rund 1,6 cm etwa 0,00037; bei den meisten Versuchen, beim weichen Draht durchweg, betrug sie nur ungefähr die Hälfte davon.

Die Nachwirkung hat nach Erwärmung wie bei Glas abgenommen, bei dem harten wie bei dem weichen Draht für sich. Hervorzuheben ist aber, daß sie nach dem Glühen zunächst in Gruppe c und d größer war als in b, was sich erst bei 250° änderte, und daß sie nicht einfach unterhalb der Glühtemperatur reproduzierbar, sondern in Gruppe d wieder kleiner war als in c, wo die Werte von y_d besonders groß sind. Bei den Versuchen a wurde die Akkommodation mit steigender Temperatur erheblich, so daß dann Superposition der E-Kurven nicht zu erwarten ist.

Bei Zimmertemperatur war die Nachwirkung so gering, daß in Tabelle XII $d_1 + d_2$ und $d_3 + d_4$ angegeben ist, $d_1 + d_2$ auch noch bei 60°. Bei der geringen Steigung erscheinen die Kurven ziemlich geradlinig, obwohl sich hier die kleinen Störungen stark bemerkbar machen. Doch war bei dem weichen Draht, und bei größerer Belastung auch bei dem harten, schon eine Krümmung zu erkennen. Die Proportionalität zwischen Nachwirkung und Belastung ist hier nicht gut zu beurteilen, ebenso die Superposition.

1) Nach einer Angabe in G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr., 2. Aufl., S. 107 findet das Umgekehrte statt: durch Weichmachen soll E erniedrigt werden (vgl. hierzu R. Becker, a. a. O., S. 201); es kommt wohl auf die Art der Beanspruchung an.

Bei 100° überlagerte sich bei a 199, wie aus der Größe von y_d zu ersehen, der Nachwirkung schon ein Fließen, das überhaupt bei den Metallen bei relativ niedrigen Temperaturen, weit unter ihrem Schmelzpunkt, merklich wurde; doch war dann die Nachwirkung meistens so groß, daß sie zu Anfang des Versuchs wenigstens bei weitem überwog. Außerdem können, ehe der Stab in einen gewissen stabilen inneren Zustand (durch mehrfache Belastung und Erwärmung) gekommen ist, Unregelmäßigkeiten bei den B-Kurven anscheinend dadurch vorkommen, daß zeitweise stärkeres Fließen auftritt. Bei einem andern Kupferdraht ging ferner (bei Zimmertemperatur) eine anfangs geradlinige B Kurve mit der Steigung 2,8 allmählich zwischen 100 und 1800 Sek. in eine andere mit der Steigung 7,2 über, die bis 8400 Sek. verfolgt wurde; bei der gleich nach Entlastungsrückkehr angestellten Wiederholung des Versuchs trat wieder die erste Gerade und erst nach 1600 Sek. merkliche Abweichung von ihr auf.

Bei 150° verläuft der B-Versuch b 217 (Fig. 2) zu Anfang flacher als a 202, wird ihm aber von 200 Sek. an ziemlich parallel, so daß gewissermaßen der Einfluß der voraufgegangenen Erwärmung ausgelöscht erscheint. Die aus 217 direkt ermittelte E-Kurve stimmt mit der wirklichen 216 gut überein [Tabelle XIV; Fig. 2, (217) gestrichelt]; die kleine Differenz liegt wie bei Glas im Sinne größerer Steilheit der letzteren.

Tabelle XIV.

t	(217)	216
10	11,1	11,1
30	9,0	9,1
90	7,0	6,9
300	4,5	4,3
900	(2,4)	2,3

Bei den Versuchen d erscheint die (wegen des späten Beginns von 240 nur für ein kurzes Stück bestimmte) superponierte E-Kurve (240) gegen die beobachtete 239 ebenfalls etwas zu flach (Tab. XV; Fig. 2).

Tabelle XV.

t	(240)	239
30	12,9	12,9
90	9,1	8,8
300	5,7	5,1

Bei 250° brachte die allmähliche Akkommodation auffälligerweise eine Vergrößerung der Nachwirkung in Gruppe a mit sich, und die nach eintägiger Erwärmung auf 300° gemachten

Versuche b zeigten noch eine weitere Erhöhung der d-Werte[1]); die letzteren haben für B- und E-Versuch wieder annähernd gleiche Steigung. Bei den Versuchen d war die Akkommodation nicht mehr merklich. Als Beispiel der Anwendbarkeit der Potenzformel ist in Tabelle XVI

Tabelle XVI.

t	235	$n = 0{,}1$ ($a = 76.0$)	t	234	$n = 0.1$ ($a = 76.0$)
35	59,0	58,4	50	108,4	107,9
50	62,6	62,2	25	101,5	101,5
100	70,5	70,4	10	92,2	92,2
250	82,0	82,0	5	85,0	84,7
500	91,5	91,5	3	79,7	78,9
1000	101,7	101,4	1.5	71,4	70,2
1250	105,2	105,1			
1600	109,2	109,0			

Nr. 235 und 234 (Fig. 2) dargestellt. Die berechnete E-Kurve ist etwas zu stark gekrümmt; doch darf man eigentlich nur das mittlere Stück nehmen, da die Enden zu weite Extrapolation der B-Kurve erfordern; wenn man sich auf das beobachtete Stück der letzteren beschränkt, liefert die direkte Superposition gute Übereinstimmung (Tabelle XVII), mit einer Differenz innerhalb der Beobachtungsfehler, allerdings wie gewöhnlich im Sinne größerer Steilheit der wirklichen E-Kurve.

Bei 360° war das Fließen schon so stark (unbelastet ungefähr 9 Skalenteile pro Stunde), daß die E-Kurve bedeutend flacher verläuft

Tabelle XVII.

t	(235)	234
30	28,5	28,5
90	18,8	18,0
300	9,7	9,5
900	4,7	4,2

als die B-Kurve. Auch war die Nachwirkung zu groß für die Beobachtung im Mikroskop; B- und E-Kurve 233 wurde deshalb in einem Versuch im Fernrohr auf der Glasskala bestimmt (daher sind die d-Werte und y_d in 10^{-3} cm angegeben). Der spätere Versuch 237 mit sehr kleiner Belastung zeigt bei größerem E Nachwirkung und Fließen mehr als proportional verringert; wegen des starken Fließens wurden die Versuche nicht fortgesetzt.

Einige Versuche wurden ferner an einem harten Messingdraht gemacht (Tabelle XVIII und XIX), der mit Blei in die passende Bohrung eines dickeren Stabes eingelötet war. Seine Dimensionen waren: Länge 37,5 cm, Durchmesser 2,01 mm (2,00 bis 2,02 mm); Zeiger 3,35 cm. Als Gewichte wurden benutzt $G_1 = 5{,}011$ g und $G_2 = 3{,}588$ g.

Die Versuche vor bzw. nach der Höchsttemperatur von 300° sind wieder mit a bzw. b bezeichnet. Die letzteren zeigen stark verringerte Nachwirkung, die bei Zimmertemperatur durch kleine Störungen schon nahezu verdeckt wurde. Der Elastizitätsmodul ist wieder bei b etwas

Tabelle XVIII. Messing, Belastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	d_3	d_4	T	$T_{1\,min}$	y_d
a	249	15,8	1	1,049	11 900	0.7		(0,7)	(0,4)	480	3	1
a (1)	250	101	1	1,078	11 600	1,0	1,2	2.7	—	550	2	6
	251	101	1	1,078	11 600	—	1,0	1,9	(4,2)	660	4	4
a (2)	255	202	1	1,112	11 200	12,2	19,8	28,4	—	540	8	24
(1)	256	300	1	(1,285)	(9700)	42,5	68,5	89,0	— 1)	600	20	129

1) 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

Tabelle XIX. Messing, Entlastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	T	$T_{1\,min}$	y_d
a	247	15,9	1	1,047	11 900	—	0,3	300	5	— 1,3
	248	15,8	2	0,757	11 800	(0,25)	(0,25)	300	7	1,0
a (1)	252	101	1	1,078	11 600	(0,7)	0,7	300	5	2,1
b (1)	258	102	1	1,045	11 900	—	0,5	300	5	1,7
a (2)	253	201—205	1	1,109	11 200	—	16,7	300	44	7,6
	254	202	1	1,110	11 200	11,7	16,8	300	38	6,6
b (1)	257	202	1	(1,09)	(11 400)	6,1	10,8	300	11	9,6
(1)	256	300	1	(1,285)	(9700)	49,5	53,5 1)	600	20	129 1)

1) 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

1) Hier war auch E nach der Erwärmung ausnahmsweise kleiner geworden.

vergrößert. Die maximale Dilatation blieb unter 0,00023.

Tabelle XX.

t	255	$n = 0,37$ $(a = 9,72)$	z	254	$n = 0,37$ $(a = 9,72)$
6	23,1	23,0	50	83,9	83,9
10	26,9	26,9	10	70,5	69,9
54	46,9	46,6	3	52,8	53,0
100	58,8	58,5	1,5	36,4	38,3
496	100,7	100,6			

Tabelle XXI.

t	(255)	254
6	63,0	63,0
10	59,5	59,7
30	50,1	50,6
90	36,6	38,3
300	22,1	23,1

Die Versuche a 250, 251 bei 100° zeigen wieder Akkommodation, aber noch sehr kleine d-Werte. Bei 200° dagegen sind diese auf etwa das Zehnfache gestiegen. Die Versuche wurden erst am zweiten Tage gemacht, wo unbelastet der Zeiger noch einen (gegen die Nachwirkung kleinen) Gang von 2 bis 3 Skalenteilen pro Stunde hatte. In Tabelle XX sind sie (a 255 und 254, Fig. 2, mit halbierter y-Teilung) durch eine Potenzformel dargestellt. Die berechnete und die graphisch ermittelte E-Kurve (Tabelle XXI) ist diesmal etwas steiler als die wirkliche, was aber wahrscheinlich durch das überlagerte Fließen zustandekommt. Der E-Versuch b 257 bei 200° verläuft flacher, aber mit stärkerer Krümmung als a 254.

Bei 300° war das Fließen schon sehr stark (Beobachtung mit Fernrohr), und die Versuche wurden daher eingestellt.

Schließlich wurden Versuche an **Aluminium** gemacht, und zwar an einem Draht von der Länge 38,9 cm, dem Durchmesser 2,73 mm (2,72 bis 2,75 mm); Zeiger 3,45 cm. Er war von 4,92 auf 2,73 mm gezogen worden, wobei das verdickte Ende stehen blieb. Als Belastung diente $G_1 = 9,333$ g und $G_2 = 5,011$ g.

In Tabelle XXII und XXIII sind wieder sämtliche Versuche zusammengestellt. Auch hier

Tabelle XXII. Aluminium, Belastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	d_3	d_4	T	$T_{1\,min}$	y_d
a	261	17,4	2	0,583	6900	—	(1,9)	2,5	3,2	960	10	3
	262	17,0	1	1,083	6900	2,8	3,8	4,8	6,4	1260	5	9
b	275	17,9	2	0,571	7050	—	(1,6)	2,0	2,7	725	2	3
	276	18,4	1	1,064	7000	1,9	2,9	3,9	(5,1)	720	23	1
a (1)	264	101	2	0,621	6450	—	—	19,8	(32)	570	5	30
b (2)	272	102	2	0,604	6650	3,9	4,5	5,5	6,5	780	9	5
a (2)	265	200	2	0,723	5550	24,7	35,3	44,5	(54) [1]	600	25	37
b (1)	269	203	2	0,675	5950	17,3	20,0	25,5	(33,5)	600	20	23
(1)	281	203	1	1,192	6250	(25)	36,5	49,5	(71)	600	12	59
(3)	266	303	2	(0,992)	(4050)	(81)	138	255	—	360	10	448
	267	300	2	(0,826)	(4850)	(57)	86	130	(260)	600	15—32	251
	268	298	2	0,817	4900	47	65	(100)	—	300	19—32	68

1) Von hier ab 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

Tabelle XXIII. Aluminium, Entlastung.

	Nr.	ϑ	G	y_{10}	E	d_1	d_2	T	$T_{1\,min}$	y_d
a	259	17,2	2	0,581	6900	1,3	1,8	300	10	3,3
	260	17,1	1	1,082	6900	2,6	3,3	300	10	2,9
b	273	18,0	2	0,574	7000	1,0	1,4	300	13	2,9
	274	18,0	2	1,062	7000	2,3	2,9	300	15	3,8
a (1)	263	101	2	0,623	6450	8,3	10,1	300	10	21,4
b (2)	270	100	2	0,600	6700	4,4	4,7	300	31	1,4
	271	100	2	0,601	6700	4,3	4,5	300	18	1,8
a (2)	265	200	2	0,723	5550	31,7	53,5 [1]	600	25	37 [1]
b (1)	269	203	1	0,675	5950	16,5	19,3	600	20	23
(1)	281	205	1	1,192	6250	—	40,0	600	12	59
(3)	266	303	2	(0,992)	(4050)	(48)	66	360	10	448
	267	300	2	(0,826)	(4850)	(50)	58	600	15—32	251
	268	298	2	0,817	4900	(41)	55	300	19—32	68

1) Von hier ab 10^{-3} cm = 1,03 Skt.

ist der Elastizitätsmodul nach der Erwärmung auf die Höchsttemperatur von 300° etwas kleiner geworden. Die maximale Dilatation betrug etwa 0,00029.

Tabelle XXIV.

t	262	$n = 0.23$ ($a = 5.56$)	261	$n = 0.23$ ($a = 5.56$)
10	88,7	88.6		
30	91.4	91.4		
100	95.3	95.3	101,7	101.7
300	99,8	99,8	104.1	104.1
1000	106.5	106,4	107.5	107,6
1200	107.7	107,6		

Die Nachwirkungskurven hatten schon bei Zimmertemperatur eine erhebliche Krümmung. Die B-Versuche a 262 und 261 (Fig. 2) mit G_1 bzw. G_2 sind in Tabelle XXIV wieder durch eine Potenzformel dargestellt, wobei sich die Proportionalität mit der Belastung erfüllt zeigt. Auch die Superposition gilt mit ähnlicher Annäherung wie früher bei beiden Belastungen, wie Tabelle XXV an den graphisch bestimmten E-Kurven zeigt. In dieser Tabelle sind zugleich die E-Versuche b 274 und 273 mit den aus den B-Versuchen b 276 bzw. 275 ermittelten Werten verglichen. Gegenüber den letzteren sind die wirklichen E-Kurven wie gewöhnlich ein wenig steiler, während es bei Gruppe a umgekehrt ist, was aber wohl mit dem relativ großen y_d (Fließen) zusammenhängt.

Tabelle XXV.

t	(262)	260	(276)	274	t	(261)	259	(275)	273
10	11,3	11.3	8,7	8,7	60	3.7	3.7	3.0	3.0
15	10.5	10.5	8,1	8,0	200	2,3	2,3	1,9	1.8
30	8,9	9,0	7,1	6,7	600	1,2	1.4	1,1	0.9
90	6,2	6.5	5,0	4,5					
300	3.7	3.9	2,7	2,1					

Die Versuche a bei 100° zeigten schon starkes Fließen und daher nicht Superposition; diese ist dafür bei den Versuchen b 272 und 271 wieder mit der gewöhnlichen kleinen Abweichung erfüllt (Tabelle XXVI).

Tabelle XXVI.

t	(272)	271
10	14,0	14.0
30	10,6	10.1
90	7,2	6.5
300	3.7	3.3
600	2.4	2,1

Bei 200° mußte wegen der großen Nachwirkungsgeschwindigkeit wieder das Fernrohr zur Beobachtung benutzt werden (Fig. 2, 269 B und 269 E; 1 Ordinateneinheit = 2,06 Mikrometerteile). Wenn man die B-Kurve ein kurzes Stück extrapoliert, erhält man auch hier genügend genau ein Stück der E-Kurve (Tabelle XXVII).

Tabelle XXVII.

t	(269 B)	269 E
10	80.0	80.0
30	65.3	65.6
70	53.0	53.4

Der Versuch 281 mit größerer Belastung wurde am Schluß für sich gemacht. Der Elastizitätsmodul war bei ihm ziemlich gestiegen, trotzdem war y_d verhältnismäßig groß und Belastungsproportionalität im Vergleich zu 269 nicht vorhanden; anscheinend war bei letzterem die Akkommodation noch nicht beendet.

Auch die Versuche bei 300° zeigen diese sehr stark; der erste ist etwa drei Stunden nach Temperatureinstellung gemacht, die beiden andern erst am dritten Tage. Wegen der Größe des Fließens schon bei unbelastetem Stab (er wurde während des zweiten Tages am Ofendeckel gestützt) konnte wieder eine stabile Einstellung nicht erreicht werden, so daß sich die B-Kurven stark unterscheiden, während die E-Kurven unter sich besser übereinstimmen. Der Anfang von 268 E ergibt sich sogar recht gut aus der extrapolierten B-Kurve 268 B (Tabelle XXVIII), ein Zeichen dafür, daß zu Anfang die reine Nachwirkung gegenüber dem Fließen noch bei weitem überwiegt. —

Tabelle XXVIII.

t	(268 B)	268 E
10	210	210
30	173	175
60	148	149

Beim Vergleich der Versuche an den drei Metallen ist folgendes zu bemerken. Aluminium hatte, auf dieselbe Gesamtdurchbiegung bezogen, bei jeder angewendeten Temperatur eine größere

Nachwirkung als Kupfer und Messing, bei Zimmertemperatur etwa von der Größe wie bei Glas. Die Legierung Messing wies bei Zimmertemperatur die geringste Nachwirkung auf, eine kleinere als die seiner Komponenten Kupfer und Zink[1]), aber den größten Anstieg mit der Temperatur.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Apparatur zur Untersuchung der Biegungsnachwirkung von einseitig horizontal eingespannten dünnen Stäben bei verschiedenen Temperaturen beschrieben.

2. Mit diesem Apparat wurden Versuche an amorphem (Glas) und kristallinischem (Kupfer, Messing, Aluminium) Material zwischen 15° und 360° gemacht.

3. Es wurde gefunden, daß die Nachwirkung im allgemeinen bei den untersuchten Materialien schneller als proportional mit dem Logarithmus der Zeit verlief, bei Glas in einem gewissen Temperaturgebiet (ungefähr 150° bis 250°) auch langsamer. Auf längere Zeiten (3000 Sek.) galt jenes Gesetz nur bei bestimmten Temperaturen hinreichend genau, besonders für Glas; sonst war es nur für kurze Zeiten (z. B. bis 100 Sek.) innerhalb der Fehlergrenzen zu verwenden[2]). Gut annähern ließen sich die Belastungskurven, wie schon länger bekannt, durch Interpolationsformeln von der Form $y = y_0 + at^n$ (wobei sich aber die Konstanten a und n wegen der Unschärfe in ihrer Bestimmung als zur Kennzeichnung der Nachwirkung, insbesondere ihrer Temperaturabhängigkeit, nicht geeignet zeigten).

4. Die Entlastungskurven ergaben sich im allgemeinen nur mit gewisser Annäherung durch Superposition aus den Belastungskurven. Gewöhnlich verliefen die so ermittelten Kurven etwas flacher als die wirklichen (mit log t als Abszisse), bei Glas merklicher als bei den Metallen. Bei letzteren wurde in höheren Temperaturen die Superposition durch der Nachwirkung überlagertes Fließen gestört. Soweit dieses zu vernachlässigen war, bestand Proportionalität der Nachwirkung mit der Belastung.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Nachwirkung war bei den Metallen größer als bei Glas (besonders groß bei der Legierung Messing, wo die Zunahme der Deformation in einem bestimmten Zeitintervall bei 300° etwa hundertmal so groß war wie bei 16°). Bei ersteren nahm sie mit der Temperatur stets zu; bei Glas trat in dem unter 3. genannten Temperaturgebiet eine bemerkenswerte Abnahme ein, darauf aber wieder eine starke Zunahme (bei 360° war die Nachwirkung etwa doppelt so groß wie bei 300°). Zu berücksichtigen war bei den höheren Temperaturen die sogenannte Akkommodation, d. h. die erst allmählich erfolgende Einstellung eines bestimmten Nachwirkungsverlaufs, bei Glas sowohl wie bei Metallen.

6. Im übrigen erwies sich die Nachwirkung als sehr stark abhängig von der Vorbehandlung (Erwärmung, Bearbeitung). Durch Erwärmen (auch von Glas), wurde sie im allgemeinen verkleinert (der Elastizitätsmodul nahm hierbei fast stets zu), doch zeigte sich bei gezogenem Kupfer ein komplizierteres Verhalten. Diese Erscheinungen hängen offenbar mit der Rekristallisation zusammen. —

Zum Schluß ist es mir angenehme Pflicht, Herrn Privatdozenten Dr. Bennewitz für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, 28. September 1925.

(Eingegangen 1. Oktober 1925.)

1) Das letztere läßt sich aus dem Vergleich von Zink und Aluminium in der Dissertat. von Jordan, a. a. O., entnehmen.

2) In diesem Sinne sind die Angaben bei K. Bennewitz, Physik. Zeitschr. **25**, 417, 1924, Tabelle I, über die Versuche zu verstehen, die er zur Vergleichung mit seinen Dekrementmessungen brauchte.

Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2 und Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.

Von Egil Hylleraas.

Der Zweck dieses Aufsatzes ist, nur eine kurze, vorläufige Übersicht über eine Arbeit zu geben, deren Ergebnisse ich im August 1925 auf einem nordischen Physikerkongreß in Oslo mitgeteilt habe. Die ausführliche Arbeit wird binnen kurzem erscheinen.

Einleitung.

Quecksilberchlorür oder Calomel und das entsprechende Bromid und Jodid bilden kristallographisch eine Gruppe, die verschieden ist von den anderen einwertigen Halogensalzen. Sie sind tetragonal und zeigen ditetragonal-bipyramidale Symmetrie. Das Achsenverhältnis c/a liegt nach Groth[1]) um 1,7.

Quecksilberchlorür steht hinsichtlich der optischen Eigenschaften in einer Sonderstellung. Es besitzt nämlich unter allen optisch ein-

1) Groth, Chem. Kristallographie.

achsigen Kristallen die bisher größte bekannte positive Doppelbrechung. Die Hauptbrechungsindizes für den ordinären beziehungsweise für den extraordinären Strahl sind etwa 2,0 und 2,6. Sie sind gemessen von Des Cloizeau für drei Spektrallinien, eine *Li*-, eine *Na*- und eine *Tl*-Linie, mit den Wellenlängen zirka 6700, 5890 und 5300 Å.

Strukturbestimmung.

Bei der Strukturbestimmung wurde die Debye-Scherrersche Methode angewandt. Mit Hilfe der bekannten Achsenverhältnisse c/a von Hg_2Cl_2 und Hg_2J_2 wurden die Kantenlängen der Elementarzellen und das noch unbekannte Achsenverhältnis von Hg_2Br_2 gefunden. Es ergaben sich folgende Werte der Kantenlängen:

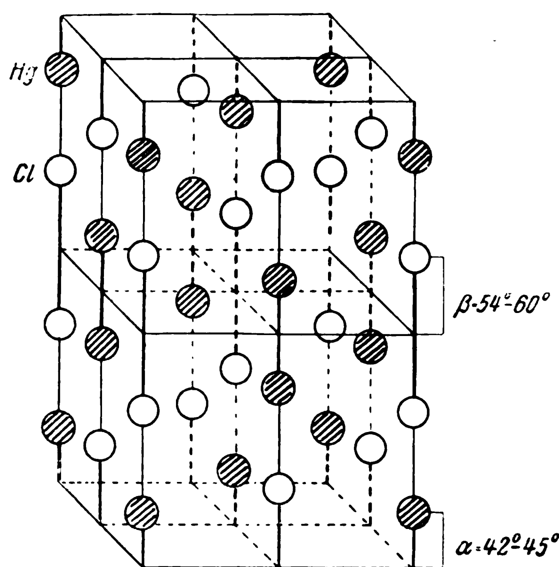
$$Hg_2Cl_2: a = 6{,}30\ \text{Å}, \quad c = 10{,}88\ \text{Å}$$
$$Hg_2Br_2: a = 6{,}61\ \text{Å}, \quad c = 11{,}16\ \text{Å}$$
$$Hg_2J_2: a = 6{,}95\ \text{Å}, \quad c = 11{,}57\ \text{Å}.$$

Da die Dichte von Hg_2Cl_2 bekannt ist, berechnet man leicht, daß die Elementarzelle 8 *Hg*-Atome und 8 Halogen-Atome enthalten muß. Weiter zeigen die identifizierten Reflexionslinien, daß die Kristalle aus lauter flächenzentrierten Gittern aufgebaut sein müssen. Denn die Kristalle reflektieren nicht von Flächen mit gemischten Indizes, während die meisten Flächen mit ungemischten Indizes vom Typus (3, 1, 1), (2, 0, 4) usw. reflektieren. Die Kristalle enthalten also zwei flächenzentrierte *Hg*-Gitter und zwei flächenzentrierte Halogen-Gitter, denn ein flächenzentriertes Gitter enthält ja, wie bekannt, vier Atome pro Elementarzelle. Die Koordinaten der Grundpunkte dieser Gitter sind beziehungsweise [[0,0, α],] [[0,0, $-\alpha$]] und [[0,0, $^1/_2 + \beta$]], [[0,0, $^1/_2 - \beta$]]. Diese Anordnung entspricht keiner einzigen der Raumgruppen von Niggli[1]). Denn, wie man leicht aus den Tabulierungen von Wyckoff[2]) ersieht, findet sich diese Punktanordnung unter sämtlichen sechs Raumgruppen D_{4h}^4, D_{4h}^6, D_{4h}^9, D_{4h}^{12}, D_{4h}^{14}, D_{4h}^{15}, und D_{4h}^{17}. Nur ist die doppelte Zelle als Elementarparallelepiped zu wählen, wodurch ein raumzentriertes Gitter in ein flächenzentriertes übergeht. Gleichzeitig verdoppelt sich die Anzahl der zusammengehörigen Punkte pro Elementarzelle.

Man beschreibt das Gitter am leichtesten, wenn man von dem wohlbekannten *NaCl*-Gitter ausgeht. Jedes *Na*-Atom wird durch zwei *Hg*-Atome mit ihrer Verbindungslinie längs der c-Achse ersetzt, in der Weise, daß der Mittelpunkt den Platz des *Na*-Atoms einnimmt. Das *Cl*-Atom wird in ähnlicher Weise durch zwei Halogen-Atome ersetzt. Gibt man nun diesem Gitter die richtigen horizontalen und vertikalen Dimensionen, so hat man das Gitter von Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2.

Die Parameter α und β muß man aus Intensitätsrechnungen bestimmen. Sie bedeuten den halben Abstand zwischen je zwei zusammengehörigen *Hg*-Atomen bzw. Halogen-Atomen in Bruchteilen von c. Man findet annäherungsweise: $\alpha = {}^1/_8$, $\beta = {}^1/_6$. Wegen der angewandten Formeln gibt man diese Parameter oft in Graden an. Läßt man die c-Kantenlänge 360^0 entsprechen, bekommt man, indem die Parameter nicht exakt angegeben werden können, $\alpha = 42^0$ bis 45^0 und $\beta = 54^0$ bis 60^0. Innerhalb dieser Intervalle liegen dann die Parameter für alle diese drei Verbindungen.

Die Figur zeigt die Anordnung der Atome im Gitter.



Berechnung der Doppelbrechung.

Wegen der starken Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 ist dieser Stoff besonders geeignet, um Zusammenhang und Übereinstimmung zwischen Kristallstruktur und optischen Eigenschaften zu prüfen. Eine vollständige Theorie der Gitteroptik ist von Max Born ausgearbeitet[1]). Eine Anwendung der Theorie von Carl Hermann[2]) auf ein spezielles Problem ist mir auch von

1) A. Niggli, Geom. Kristallographie d. Diskontinuums.

2) Wyckoff, Analytical Expressions of the Results of the Theory of Space Groups.

1) Max Born, Dynamik der Kristallgitter; Max Born, Atomtheorie des festen Zustandes in „Enzykl. der mathem. Wissenschaften".

2) Carl Hermann, Über natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle, $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. Zeitschrift für Physik, **16**, 103, 1923.

Nutzen gewesen, besonders bei der numerischen Berechnung der Gitterpotentiale.

Die elementare Dispersionstheorie nimmt ungekoppelte Resonatoren an, d. h. Schwingungen von einzelnen, unabhängigen Partikeln um feste Zentren, an die sie quasielastisch gebunden sind. Man bekommt auf diese Weise die bekannte Dispersionsformel von P. Drude für isotrope Körper:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi \frac{N_r l_r^2}{m_r}}{\omega_r^2 - \omega^2} + \frac{4\pi \frac{N_v l_v^2}{m_v}}{\omega_v^2 - \omega^2}. \qquad (1)$$

Das erste Glied rührt her von ultraroten Eigenschwingungen, die für gewöhnliches optisches Licht gewöhnlich keine merkbare Rolle spielen, das andere von ultravioletten Eigenschwingungen. Im ersten Falle sind die Partikeln Ionen, im zweiten Elektronen. N_v sind Anzahl pro Volumeinheit, e_v Ladung und m_v Masse der Elektronen. ω ist die Kreisfrequenz des Lichtes, ω_v^2 eine mit der quasielastischen Kraft proportionale Größe. ω_v spielt die Rolle einer Resonanzstelle.

In einem Kristallgitter, wo die Elektronen sowohl unter gegenseitiger Einwirkung als auch unter der Wirkung von umgebenden Ionen schwingen, wird die Sache anders. Die Kraftwirkung der andern Partikeln muß berechnet und in den Bewegungsgleichungen der Elektronen berücksichtigt werden. Dies erfordert die Berechnung einer Reihe von elektrostatischen Gitterpotentialen und ihren Ableitungen. Für kubische Kristalle bekommt man wieder optische Isotropie. Für tetragonale Kristalle hingegen ergeben sich zwei verschiedene Ausdrücke für die zwei Hauptbrechungsindizes n und n', entsprechend Partialschwingungen der Elektronen senkrecht und längs der tetragonalen Achse. Außer ω_v^2 in Formel (1), das die quasielastische Kraft repräsentiert, bekommt man ein Zusatzglied im Nenner, das den Kraftwirkungen der umgebenden Partikeln entspricht.

Bei diesen Berechnungen habe ich folgende Annahmen gemacht: Das Hg_2Cl_2-Gitter ist ein Ionengitter mit einfach geladenen positiven Hg-Ionen und negativen Cl-Ionen. Bei dieser heteropolaren Bindung muß man annehmen, daß die Hg-Ionen, die schon ein Elektron verloren haben und positiv geladen sind, die anderen Elektronen ziemlich fest halten, und daß die Resonanzelektronen, die die Hauptrolle spielen, im Cl-Ion zu suchen sind. Die Anzahl dieser und die quasielastische Kraft, mit der sie an das Cl-Ion gebunden sind, bestimmt man zum Beispiel aus der Dispersionskurve des einen Hauptbrechungsindex und berechnet hieraus den andern Hauptbrechungsindex.

Bei den ersten Berechnungen wurden die Parameter folgendermaßen gewählt, $\alpha = 45^0$, $\beta = 60^0$. Man bekam dann die Formeln:

$$\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 2{,}497 - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 3{,}007 - \Omega}. \end{aligned} \qquad (2)$$

Ω_v ist eine mit der quasielastischen Kraft proportionale Größe, die beiden Zahlengrößen repräsentieren die Kraftwirkung des Gitters. Ω ist proportional dem Quadrat der Lichtfrequenz und durch folgende Formel gegeben:

$$\Omega = \frac{\pi c^2 m \Delta}{N e^2 \lambda_0^2} = 48{,}24 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{N \lambda_0^2}. \qquad (3)$$

c ist die Geschwindigkeit des Lichtes, e und m Ladung und Masse des Elektrons, Δ das Volumen der Elementarzelle, λ_0 die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum, und N ist die Anzahl der Resonanzelektronen im Cl-Ion.

Tabelle I gibt die berechneten und beobachteten Hauptbrechungsindizes wieder. N ist gleich 5 und Ω gleich 5,539 gesetzt.

Tabelle I.

	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9569	1,9556	2,1099	2,6006
Na . . .	1,9732	1,9733	2,1326	2,6559
Tl	1,9893	1,9908	2,1551	2,7129

Dieses Modell gibt also, wie aus der Tabelle I hervorgeht, ganz richtig positive Doppelbrechung, aber bei weitem nicht stark genug. Ich ging daher noch einen Schritt weiter, indem ich untersuchen wollte, wie sich die Doppelbrechung mit den Parametern α und β ändere. Die früher erwähnten elektrostatischen Gitterpotentiale wurden für verschiedene, diskrete Parameterwerte berechnet und in den Zwischenräumen durch Interpolation gefunden. Es zeigte sich sogleich, daß Änderungen des Parameters α, also Verschiebungen der positiv geladenen Hg-Ionen, eine untergeordnete Rolle spielten im Verhältnis zu Änderungen von β, also den Verschiebungen der negativen Cl-Ionen, welche die Träger der Resonanzelektronen sind. Ich rechnete daher weiter mit $\alpha = 45^0$. Als der günstigste Wert von β wurde bald $\beta = 54^0 - 55^0$ gefunden, was also in Wirklichkeit einer relativ kleinen Verschiebung der Cl-Ionen entspricht, die innerhalb der durch Röntgenanalyse gefundenen Grenzen liegt.

Die Größe der Doppelbrechung kann man also durch geeignete Wahl von β richtig her-

stellen. Wir haben aber noch einen anderen Fehler zu beseitigen. Wie man aus den zwei ersten Kolonnen der Tabelle I ersieht, ist die Abhängigkeit des berechneten Brechungsindex von der Wellenlänge nicht die richtige. Die aus der Dispersionskurve berechnete Zahl N ist nicht 5 wie die bei der Berechnung angewandte, sondern 4,5 bis 4,6. Dies habe ich in der Weise gedeutet, daß man mit vier gleichwertigen oder angenähert gleichwertigen, locker gebundenen, und einem, oder möglicherweise mehreren fester gebundenen Elektronen zu tun habe. Ob man diese letzteren an das Hg-Ion oder an das Cl-Ion gebunden annimmt, macht keinen großen Unterschied. Ich habe, um die Rechnungen nicht übermäßig zu komplizieren, mit vier äußeren und einem inneren Elektron im Cl-Ion gerechnet. Durch geeignete Wahl der quasielastischen Kräfte und des Parameters β kann man völlige Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Brechungsindizes erreichen. — Bei $\beta = 54{,}30^0$ bekam ich folgende Formeln:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{7{,}1138}{\Omega_{v_1} - 1{,}8535 - \Omega} + \frac{0{,}8862}{\Omega_{v_1} + 6{,}4507 - \Omega} \\ n'^2 - 1 &= \frac{7{,}3286}{\Omega_{v_1} - 3{,}1581 - \Omega} + \frac{0{,}6714}{\Omega_{v_1} + 6{,}1632 - \Omega} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Ω_{v_1} ist proportional der quasielastischen Kraft der vier äußeren Elektronen. Eine entsprechende Größe für das innere Elektron, Ω_{v_2}, geht in die Formeln nicht ein, weil sie von vornherein in ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältnis von Ω_{v_1} gesetzt ist. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $\Omega_{v_1} = 4{,}6595$. Dann ist $\Omega_{v_2} = 11{,}3927$. Das Resultat ist in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9561	1,9556	2,5995	2,6006
Na . . .	1,9738	1,9733	2,6560	2,6559
Tl	1,9909	1,9908	2,7125	2,7129

Bei Annahme ungekoppelter Resonatoren würden die Dispersionsformeln lauten

$$n^2 - 1 = n'^2 - 1 = \frac{6{,}4}{\Omega_{v_1} - \Omega} + \frac{1{,}6}{\Omega_{v_2} - \Omega} \cdot \quad (5)$$

Wie man aus der Tabelle II ersieht, ist die Übereinstimmung beinahe vollkommen.

Es wäre natürlicherweise von großem Interesse, wenn die Messungen der Brechungsindizes von Hg_2Cl_2 weiter gegen den violetten und ultravioletten Teil des Spektrums ausgedehnt wären. Man könnte dann sehen, wie weit meine Formeln ausreichen, um die Verhältnisse der Brechung in ihrer vollen Ausdehnung richtig wiederzugeben.

Man muß erstaunen über die starke Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem Parameter β, d. h. der Lage der Atome, die die Hauptmasse der Dispersionselektronen tragen. Die Doppelbrechung fordert also, wenigstens für diese Atome, eine weit genauere Parameterangabe, als man sie durch Röntgenanalyse erreichen kann. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß man mit Hilfe der Doppelbrechung viele tetragonale und hexagonale Kristallstrukturen kontrollieren und die Parameterbestimmungen verbessern könnte, vorausgesetzt daß die Strukturangaben in den Hauptzügen richtig sind.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut in Oslo ausgeführt. Ich nehme gern die Gelegenheit wahr, Herrn Professor L. Vegard, der mir freundlichst sein Laboratorium zur Verfügung gestellt und auch sonst in vorzüglichster Weise unterstützt hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Oslo, Physikalisches Institut, Oktober 1925.

(Eingegangen 26. Oktober 1925.)

Preßluftmesser.

Von Dipl.-Ing. Welisek.

Der Demag-Luftmesser, System Heinrichs, dient zur Messung der eine Druckluftleitung durchströmenden Luftmenge; er beruht auf dem Prinzip der sogenannten Luxschen Fliege und besteht im wesentlichen aus einem kegeligen, sich nach oben erweiternden geeichten Metallrohr mit Schauglas (Fig. 1 u. 2), das dauernd oder zeitweilig in die Preßluftleitung eingeschaltet wird. Der Luftmesser wird für Luftmengen von 1,5 bis 5 cbm Ansaugeluft in der Minute gebaut. Da er bei großer Einfachheit keine empfindlichen Teile aufweist, leistet er Gewähr für lange Lebensdauer und zuverlässiges Arbeiten.

Die Luft tritt unter konstantem Druck durch die Einlaßöffnung in das Rohr, das auf einem Ringansatz des Gehäuses ruht und gegen dieses durch eine Stopfbüchse mit Gummiring abgedichtet ist, und treibt den auf einer Metallstange gleitenden Aluminiumschwimmer nach oben. Je nach der Menge der den Luftmesser

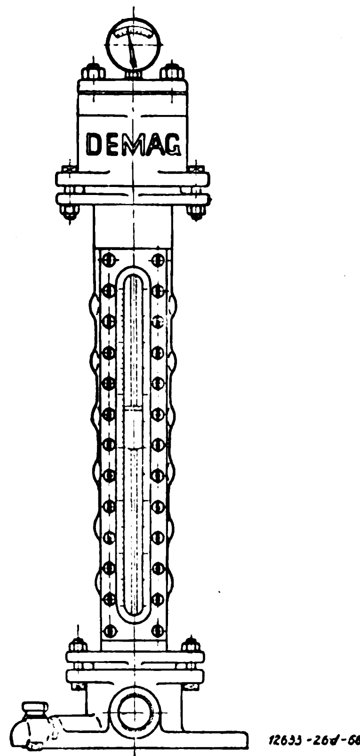


Fig. 1.

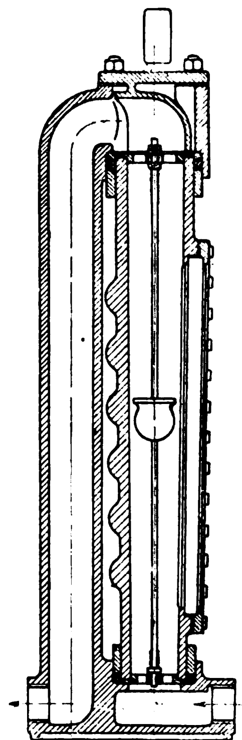


Fig. 2.

durchströmenden Luft bleibt der Schwimmer in einer bestimmten Höhenlage stehen. Die an dem Metallrohr angebrachte Teilung gestattet für einen Betriebsdruck von 6 Atm. Überdruck die der durchströmenden Druckluftmenge entsprechende, angesaugte Luftmenge von atmosphärischer Spannung in Kubikmetern in der Minute unmittelbar abzulesen. Die Genauigkeit des Preßluftmessers liegt in den Grenzen ± 1 v. H. Die höchste Stellung des Schwimmers wird durch eine Feder begrenzt. Von dort aus wird die Luft durch das Gehäuse dem Ausgangsstutzen zugeführt. Der Schwimmer wird durch den zur Erzeugung der größeren Luftgeschwindigkeit zwischen Schwimmer und Wandung bedingten Druckunterschied um so höher getrieben, je größer die durchströmende Luftmenge in der Zeiteinheit ist.

Unter der Voraussetzung kleiner Druckunterschiede zwischen der engsten Stelle und unterhalb des Schwimmers ist die Auftriebskraft für die Flächeneinheit:

$$\triangle p = C \cdot \gamma_1 \cdot v_1^2,$$

wobei γ_1 das spezifische Gewicht der Luft und v_1 die Luftgeschwindigkeit bedeuten. C ist eine Konstante, die von der Lage des Schwimmers abhängig ist. Hebt ein Gas von dem spezifischen Gewicht γ_2 den Schwimmer auf die gleiche Höhe, d. h. ist die Auftriebskraft in beiden Fällen gleich, dann ist

$$\triangle p = C \cdot \gamma_2 \cdot v_2^2.$$

Aus beiden Gleichungen ergibt sich

$$\gamma_1 \cdot v_1^2 = \gamma_2 \cdot v_2^2,$$

woraus wiederum folgt:

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \text{ bzw. } \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}},$$

d. h. bei gleichem Schwimmerstande verhalten sich die Geschwindigkeiten der durchströmenden Luft umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den spezifischen Gewichten. Ist also die Durchströmungsgeschwindigkeit eines Gases von bestimmter Dichte bekannt, so läßt sich daraus diejenige eines Gases von anderer, bekannter Dichte berechnen. Beim gleichen Gas, aber verschiedenen Betriebsdrucken erhält man für die Auftriebskraft des Gases, für die Flächeneinheit gegen die Schwere des Schwimmers für die beiden Drucke p_1 bzw. p_2:

$$p = k \cdot p_1 \cdot v_1^2 \qquad p = k \cdot p_2 \cdot v_2^2,$$

woraus folgt:

$$v_2 = v_1 \cdot \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}.$$

Strömt durch den Luftmesser bei dem Druck p_1 das Volumen V_1 und bei dem Druck p_2

das Volumen V_2, so gelten bei gleicher Schwimmerlage die Kontinuitätsgleichungen:

$$V_1 = F v_1 \qquad V_2 = F r_2,$$

wobei F der Durchströmungsquerschnitt ist. Mithin gilt die Beziehung

$$V_2 = V_1 \sqrt{\frac{p_1}{p_2}},$$

d. h. bei gleichem Schwimmerstande verhalten sich die Volumen wie die Wurzeln aus den absoluten Drucken.

Die Rohrskala des Preßluftmessers ist für einen Betriebsdruck von 6 Atm. ($p_1 = 7$ Atm. abs.) für verschiedene Schwimmerstellungen geeicht. Für Betriebsdrucke p_2, welche von dem Normaldruck $p_1 = 7$ Atm. abweichen, ist die direkte Angabe der Skala mit dem Faktor $\sqrt{\frac{p_1}{p_2}}$ zu multiplizieren. Dieser Faktor ist auf einer dem Luftmesser beigegebenen Kurventafel für Drucke zwischen 3 und 8 Atm. angegeben.

(Eingegangen 30. September 1925.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

Walther Gerlach (Tübingen), Experimentelle Forschungen über das Magneton.

Es ist noch gar nicht lange her, daß man das Problem des Magnetismus durch völlige Erfassung der ferromagnetischen Eigenschaften verstehen zu können hoffte. Heute liegt das ganz anders: Das ferromagnetische Problem ist nur ein Spezialfall, dessen Aufklärung durch besonders komplizierte Verhältnisse erschwert ist. Der Weg, den die Forschung hier zu gehen hat, scheint ziemlich klar vorgezeichnet, der Gesichtspunkt ist derselbe, den man überhaupt immer mehr bei der Erforschung des festen Zustandes berücksichtigt: Kristallisationszustände, Kristallform sind verantwortlich für die scheinbar komplizierten Magnetisierungsvorgänge der Ferromagnetika.

Die ältere ferromagnetische Forschung steht zur modernen atommagnetischen Forschung etwa im gleichen Verhältnis wie die klassische kinetische Theorie der Materie zur modernen Theorie der Atom- und Molekülkräfte, d. h. zur Erklärung derselben durch Eigenschaften der Einzelatome. Die atommagnetische Forschung ist bestrebt, die magnetische Eigenschaft als Elementarvorgang zu erkennen und in Beziehung zu bringen zu den aus Untersuchungen auf anderen Gebieten erhaltenen Ergebnissen der Atomforschung. In der Tat muß man ja auch von einer vollkommenen Theorie des Atoms erwarten, daß sie die magnetischen Eigenschaften eines Atoms — sofern ein Atom überhaupt solche haben kann — ebenso wie etwa seine chemischen Eigenheiten widergibt. Dieser rein atomistische Weg ist heute auf zwei gänzlich verschiedenen experimentellen Wegen beschritten: in der Untersuchung des einzelnen freien Atoms bezüglich seiner Reaktion als Ganzes auf äußere magnetische Kräfte (Atomstrahlversuch) und der Veränderung im Ablauf von Vorgängen innerhalb des Atoms durch äußere magnetische Kräfte. (Zeemaneffekt). — Beide treffen sich in der allgemeinen Quantentheorie der magnetischen Kräfte, der Theorie der Richtungsquantelung.

Eine Art Mittelstellung zwischen makroskopischer und rein atomistischer Betrachtungsweise nehmen die Untersuchungen ein, welche aus Messungen an definierten makroskopischen Substanzen auf die magnetische Eigenschaft einzelner in ihnen vorhandenen Atome oder Moleküle zu schließen versuchen (Ausgangspunkt der Weissschen Magnetonentheorie), indem z. B. eine an makroskopischem Material bestimmte magnetische Konstante auf die einzelnen in ihm vorhandenen Atome oder Moleküle aufgeteilt wird, wie man das in vielen anderen Gebieten auch tut (Atomwärmen, Atom- und Molekülrefraktion u. dgl. m.)

Wir wollen uns zunächst mit der rein atomistischen Betrachtungsweise, mit der experimentellen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften eines einzelnen Atoms befassen, die wir wohl als die Grundfrage des ganzen magnetischen Problems heute betrachten. Der Weg der Forschung ist durch die Bohrsche Theorie bestimmt, welche ganz überraschend einfach ist. Es ist die Quantentheorie des Elementarstroms, des Molekularstroms, welcher schon in Ampère-Webers phänomenologischer Theorie den Magnetismus erklären soll. Wir gehen aus von dem Wasserstoffatommodell, d. h. von einem H-Atom selbst oder einem wasserstoffähnlichen Atom.

Ein positiver Kern als Atomrumpf wird von einem ausgezeichneten „Valenz"-Leucht-Elektron umkreist. Die magnetische Wirkung eines Kreisstroms ist äquivalent der Wirkung eines Magneten vom magnetischen Moment m, welcher sich für den Kreisstrom aus Ladung der Elektronen ε, Geschwindigkeit des Umlaufs $\frac{\omega}{2\pi}$ und umschriebener Fläche πa^2 berechnet $m = \varepsilon \frac{\omega}{2\pi} \pi a^2$. Das ist klassische Theorie.

Ein Atom solcher Art hat aber auch ein Impulsmoment, das sich berechnet zu $J = \mu \omega a^2$. Das ist auch klassisch.

Wir sehen also, daß Impulsmoment und magnetisches Moment in der einfachen Beziehung stehen

$$M = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\mu} J.$$

Nun kommt die Quantentheorie, welche das Impulsmoment zahlenmäßig festsetzt, nämlich gleich $\pm \frac{h}{2\pi}$ für ein Atom der betrachteten Art, also gleich $\frac{nh}{2\pi}$ für Atome mit mehr zum Impulsmoment beitragenden Elektronen, wobei n nicht die Zahl der Elektronen, sondern das ganzzahlig Vielfache der Impulsmomenteinheit als Resultante aller Elektronen ist, also prinzipiell jeden ganzzahligen Wert 0, 1, 2 ... annehmen kann. Die Achse des magnetischen Moments steht bei wasserstoffähnlichen Atomen ⊥ auf der Bahnebene, bei komplizierten Atomen, „mehrquantigen" Atomen senkrecht auf der invariablen Ebene, der gedachten resultierenden Elektronenbahn.

Es gibt also ein magnetisches Elementarmoment m von dem Absolutwert

$$m = \frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon}{\mu} h = 5550 \text{ Gauß-cm:}$$

das Bohrsche Magneton. Das Magneton ist nicht ein Bestandteil eines Atoms, sondern es ist eine Eigenschaft bestimmter Atome, eine Folge eines bestimmten Baus der Atome. Kann man den Nachweis des magnetischen Moments eines Atoms führen, so hat man damit eine wichtige Aussage über die Struktur dieses Atoms.

Der Atomstrahlversuch.

Das Experiment ist auf Grund einer bekannten Überlegung von O. Stern möglich. Ein Atom der gedachten Art (wasserstoffähnlich), dessen magnetische Achse unter irgendeinem Winkel zum Felde steht, wird nach der klassischen Theorie unter und während der Einwirkung des Magnetfeldes eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung als Achse ausführen; der Winkel wird sich nach jedem Zusammenstoß mit einem Gasatom ändern. Nach der Quantentheorie tritt aber eine Richtung des Atoms in die Feldrichtung ein, so daß seine Momentachse in diese fällt, oder allgemein so, daß die Momentkomponente in der Feldrichtung ein ganzzahliges Vielfaches der Momenteinheit ist. Ein einquantiges Atom wird also mit seiner Achse stets in der Feldrichtung stehen, ein n-quantiges Atom entweder ebenfalls, oder unter solchen diskreten Winkeln um die Feldrichtung präzessieren, daß die in die Feldrichtung fallende Momentkomponente M, $2M$, $3M$ ... nM ist (Sommerfeld).

Speziell einquantige Atome sind also sämtlich ausgerichtet, alle Valenzelektronenbahnen einander parallel und senkrecht zum Feld orientiert. Ist das Magnetfeld inhomogen, so tritt eine ponderomotorische Kraft auf, welche das Atom in Richtung der Achse und des Feldes verschiebt, wenn Richtung von Feld und von Inhomogenität übereinstimmen. In einem ruhenden Atomgas scheint eine solche Verlagerung der Atome nicht beobachtbar. Dagegen wird sie es, wenn man einen Atomstrahl senkrecht zu Feld und Inhomogenität durch das Feld fliegen läßt. Tritt ein solcher Atomstrahl in das inhomogene Feld ein, während die Achsen alle beliebigen Richtungen relativ zum Feld haben, so werden sie jetzt sämtlich eingerichtet, und der ganze Strahl verlagert durch die Kraft $m \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$, wo m der Moment des Atoms und $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ die Stärke der Inhomogenität bedeutet. Diese Kraft erteilt den Atomen (Masse μ) die Beschleunigung $b = \frac{\mathfrak{K}}{\mu}$, und die Ablenkung des Strahls wird $s = \frac{1}{2} bt^2 =$

$$s = \frac{1}{2} \frac{m}{\mu} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \cdot \frac{l^2}{v^2} = \frac{1}{2} \frac{M}{\mathrm{M}} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \frac{l^2}{v^2},$$

wenn M das Bohrsche Magneton pro Mol, M das Molekulargewicht des Atomgases, v die mittlere Geschwindigkeit der Atome beim Durchlaufen der Strecke l des Feldes der Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$. Hierin sind alle Größen dem Experiment zugänglich, folglich $\mathfrak{m}$ bzw. M ermittelbar. Damit ist eine Grundlage der Atomtheorie prüfbar geworden, nämlich all das, was in der Formel für das Magneton $\frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\mu} \times \frac{h}{2\pi}$ enthalten ist.

Das Experiment ist so ausgeführt, daß die Verlagerung des Atomstrahls im inhomogenen Feld durch die Verlagerung seiner Niederschlags-



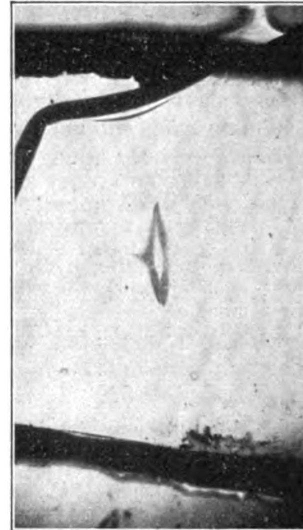


Fig. 1.

stelle auf einem senkrecht zum Strahl gestellten Plättchen beobachtet wurde[1]). Die obige Fig. 1 gibt Mikrophotographien von 2 Silberatomstrahlversuchen.

Man sieht auf ihnen nicht nur eine Verlagerung des Strahles, sondern auch eine Aufspaltung. Die Fig. 1a gibt die Erläuterung

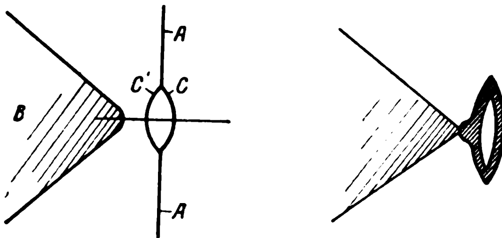


Fig. 1a.

A = feldfreier Raum.

B = Schneidenpol $\rightarrow \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$.

CC' abgestoßener und angezogener Teil des Atomstrahls. D Strahl in so starker Inhomogenität, daß einzelne Atome bis zur Schneide angezogen sind.

zur Deutung des Versuchs. Die Aufspaltung ist in der quantentheoretischen Formulierung enthalten, denn wir hatten gesetzt $J = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{\pi}$. Modellmäßig ist das leicht zu deuten: Die verlangte Einstellung der Achsen in die Richtung des Feldes ist auf zwei Arten möglich, indem die Momentrichtung parallel und antiparallel zum Felde sich einstellt. Der Versuch zeigt, daß die Atome sich zu gleichen Mengen in diese beiden Einstellungsrichtungen verteilen, daß die Einstellung in sehr kurzer Zeit erfolgt und daß sie auf der Bahn der Atome erhalten bleibt.

1) Näheres in früheren Veröffentlichungen. Ann. d. Phys., auch Physikal. Zeitschr.

Auch die quantitative Auswertung des Versuchs gelang. Aus vier Silberversuchen mit verschiedenen Anordnungen ergibt sich der Wert für das magnetische Moment des Silberatoms (gerechnet pro Mol):

$$M = 5400 - 5700 \text{ Gauß·cm. pro Mol,}$$

d. h. innerhalb der Fehlergrenzen das Bohrsche Magneton.

Kupfer und Gold haben ebenfalls magnetische Momente, deren Größe relativ zu Silber gemessen wurde; es ergab sich für sie auf ± 5 Proz. das gleiche Moment wie beim Silberatom. Die größte Unsicherheit bei dieser Auswertung der Versuche liegt in der nur ungenau bekannten Geschwindigkeit. Man eliminierte diese Unsicherheit aber weitgehend, indem man den aus O. Sterns Geschwindigkeitsmessung folgenden Wert direkt übernehmen konnte mit der sicher berechtigten Annahme der gleichen Wirkung von Corioliskraft und magnetischer Kraft. Mag diese Unsicherheit auch 10 Proz. betragen, so ändert sie doch am Ergebnis, der Realität des Bohrschen Magnetons, nichts. Das sei besonders betont im Hinblick auf die irreführende Notiz von Semenoff und die von einigen auswärtigen Forschern auf Grund derselben ausgesprochenen Zweifel an der Existenz des Magnetons.

So liefert der Atomstrahlversuch die Grundlage für die atommagnetische Forschung, indem er Magneton und Richtungsquantelung experimentell beweist, darüber hinaus aber einen augenfälligen Beweis eines Quantenzustands bringt.

Atommoment und periodisches System.

Wenn wir das magnetische Moment als Folge eines Molekularstromes im Innern des Atoms auffassen, so können wir nach der Lokalisation desselben im Elektronengebäude des Atoms fragen, in gleichem Sinne, wie wir etwa von der Lokalisation der Emissionserscheinungen sprechen: wie wir die optischen Spektren des neutralen Atoms einem äußeren Valenzelektron, die Röntgenspektren inneren Elektronen zuordnen. Die erste Frage ist wohl, ob eine solche Lokalisation überhaupt generell möglich ist, da doch je nach der Art des Atoms eine mehr oder weniger große Zahl von Elektronen vorhanden ist, also auch von Molekularströmen. Hier scheint man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, daß die Elektronenbahnen sich möglichst so anordnen, daß kein Impuls- und kein Magnetmoment resultiert; daß besonders die abgeschlossenen Gruppen und Untergruppen (im Stonerschen Sinne des periodischen Systems) des Elektronensystems so aufgebaut sind, daß aus ihren Bewegungen kein Moment folgt. Als Beweise können hierfür folgende Tatsachen angeführt werden: 1. Der Diamagnetismus der Edelgase, der so zu deuten ist, daß auch die einzelnen Atome der Edelgase kein Moment haben. 2. Das Fehlen eines magnetischen Moments bei den zweiwertigen Atomen *Zn*, *Cd*, *Hg* der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems nach dem Atomstrahlversuch, und der Diamagnetismus des Quecksilberdampfes. 3. Das Fehlen eines Moments bei den Elementen Zinn und Blei in der vierten Vertikalreihe nach dem Atomstrahlversuch sowie der Diamagnetismus des Diamants.

Ein Moment zeigen dagegen die Elemente der ersten Vertikalreihe, und zwar sowohl die Alkalien als auch die Edelmetalle, deren innerer Aufbau verschieden ist, die sich nur im äußersten Elektron gleichen. Auch Thallium der dritten Reihe hat ein Moment, und Wismut aus der fünften Reihe.

Wir schließen somit, daß es die äußersten Elektronen der Atome sind, welche das magnetische Moment geben.

Atommoment und spektrale Emission.

Die Beziehung zwischen dem Atomstrahlversuch und der Magnetooptik, speziell dem Zeemaneffekt ist gegeben durch die folgende Überlegung: Ein Atom mit Moment erfährt im Magnetfeld verschiedene Einstellungen, welche verschiedenen Energien entsprechen. Beim Übergang von einem Atomzustand in einen andern wird die freiwerdende Energie ausgestrahlt; im Magnetfeld sind die Zustände, die Terme, magnetisch differenziert, wie der Atomstrahlversuch zeigt. Der Aufspaltung bei Silber entsprechen aufgespaltene, symmetrisch zur feldfreien Spektrallinie liegende Komponenten. Näheres wird Herr E. Back in seinem Referat ausführen. Auf welche Weise man aus den Beobachtungen des Zeemaneffekts die Impulszahlen ermittelt, kann hier nicht dargelegt werden. Wir vergleichen nur die Resultate der Zeeman- und Termanalyse mit den Ergebnissen des magnetischen Atomstrahlversuchs.

Die Atome der ersten Vertikalreihe haben im Normalzustande die Impulsquantenzahl $J = 1$, und zwar sowohl die Alkalien wie die Edelmetalle. Für alle liefert der Atomstrahlversuch $m = 1$.

Die Elemente der folgenden Reihe — Zink, Cadmium, Quecksilber — haben einen spektroskopischen Grundzustand, dem $J = 0$ zugeordnet ist. Der Atomstrahlversuch liefert $m = 0$.

In der dritten Reihe hat Thallium einen gänzlich anomalen Zeemaneffekt, aus welchem sich nur die Existenz eines Moments sagen läßt; der Atomstrahlversuch liefert ein kleines resultierendes Moment.

Aus der vierten Vertikalreihe hat Back für den Grundzustand des Bleiatoms $J = 0$, ermittelt. Der Atomstrahlversuch liefert für Zinn und für Blei $m = 0$.

Eisen und Nickel lassen bisher keine Übereinstimmung zwischen Termanalyse und Atomstrahlversuch erkennen.

Allgemeine Magnetooptik.

Wir fragen, ob die Einstellung der Atome im magnetischen Feld sich noch in anderen Erscheinungen unmittelbar äußert. Am nächsten liegen da die allgemeinen magneto-optischen Phänomene: die magnetische Drehung der Polarisationsebene und die magnetische Doppelbrechung. Nehmen wir als Beispiel Wasserstoffatomgas im Magnetfeld. Alle Atome sind im Felde so eingestellt, daß die Bahnebene des Elektrons senkrecht zum Felde steht. Pflanzt sich nun natürliches Licht durch ein solches Atomgas fort, so wird der senkrecht zum Magnetfeld schwingende elektrische Vektor, welcher die Elektronen in der Bahnebene verschiebt, sich viel schneller fortpflanzen können als der parallel zum Feld gerichtete, welcher die Elektronen aus der Bahnebene herauszieht. Das magnetisierte Wasserstoffatomgas sollte also doppelbrechend sein, die Größe der Doppelbrechung müßte wellenlängenunabhängig und feldunabhängig sein.

Wir haben seit Jahren nach einem solchen Effekt gesucht, aber ganz ohne Erfolg. Man

fand im Natrium und Kaliumdampf nur die Drehung und die Doppelbrechung in der Nähe der Absorptionslinien, die Folge der anomalen Dispersion in Kombination mit dem Zeemaneffekt. Man fand diese Effekte schon bei schwächsten Feldern (die Drehung z. B. bei 0,1 Gauß), aber das sind Effekte, die mit der Richtungsquantelung nichts zu tun haben. Herr W. Schütz hat dann mit großen Mitteln — er wird in Kürze über seine Versuche berichten — die Versuche wiederholt und auf para- und diamagnetische Dämpfe ausgedehnt: Luft, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoffdampf, Nitrobenzoldampf, Argon wurden in weiten Druckbereichen in Feldern bis zu 15000 Gauß untersucht, ohne auch nur eine Andeutung einer Doppelbrechung zu finden. Seine Anordnung hätte Unterschiede der Brechungsexponenten von 6×10^{-9} für Natrium und Kalium, 3×10^{-10} für die übrigen Gase und Dämpfe zu beobachten gestattet. Es wird z. Zt. versucht, ob eine Doppelbrechung für elektrische Wellen vorhanden ist. Das Fehlen der erwarteten Doppelbrechung könnte nämlich zu der Hypothese führen, daß der Dichroismus des magnetisierten Gases für die hohen Frequenzen der Strahlung deshalb fehlt, weil die Umlaufsfrequenz des Elektrons größenordnungsmäßig der Frequenz der über das eingestellte Atom hinweglaufenden Welle gleich ist. Die Doppelbrechung würde also aus einem ähnlichen Grunde fehlen, aus welchem das magnetische Feld des Lichtes selbst zu keiner Polarisationserscheinung Veranlassung gibt.

Das Weisssche Magneton.

Die theoretischen Überlegungen, welche der Weissschen Magnetonenforschung zugrunde liegen, werden im folgenden Vortrag von Herrn Herzfeld behandelt werden. Hier genügt uns die Feststellung der experimentellen Tatsachen. P. Weiss hat gefunden, daß Eisen und Nickel im Zustande vollständiger Sättigung beim absoluten Nullpunkt wie auch bei sehr hoher Temperatur — oberhalb des Curieschen Punktes des Verlustes spontaner Magnetisierung — molekulare magnetische Momente zeigen, welche sich als relativ niedrige ganzzahlige Vielfache ein und derselben Einheit darstellen lassen. Die Sättigung beim absoluten Nullpunkt ist dabei extrapoliert aus Messungen bis zu 20° abs. abwärts. Die genannte Einheit des Moments, die Weiss das Magneton nannte, und die wir im folgenden als Weisssches Magneton (M_w) bezeichnen, hat den Wert 1123,5 Gauß·cm pro Mol. Man sieht, daß diese Einheit fast genau $^1/_5$ des Bohrschen Magnetons ist. Aber mehrmals tritt das Bohrsche Magneton hier in Erscheinung: das Sättigungsmoment des Nickels bei tiefer Temperatur ist nach Weiss $3\,M_w$, bei hoher Temperatur strebt es dem Wert $8\,M_w$ zu, die Differenz ist wieder genau $5\,M_w = 1\,M_B$. Weiss macht hierzu die Bemerkung, daß bei tiefen und hohen Temperaturen zwei Atomzustände des Nickels vorliegen, welche sich um eine Bohrsche Einheit unterscheiden müssen, weil es sich dabei um eine atomkonstitutionelle Eigenschaft handelt, daß dagegen für die äußere Magnetisierung makroskopischer Substanzen die Weisssche Einheit maßgebend ist. Diese Bemerkung ist nicht mehr als eine Beschreibung des seinem Wesen nach noch unverständlichen Tatsachenbefundes.

Die Momente paramagnetischer Ionen und Moleküle.

P. Weiss und seine Schüler sowie B. Cabrera haben nun gefunden, daß auch die Suszeptibilitäten aller paramagnetischen Ionen auf die gleiche Weisssche Einheit zurückführbar sind. Die direkte Messung liefert $\varkappa$, und aus der Dichte $\frac{\varkappa}{\varrho} = \chi$ durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht $\frac{\varkappa}{\varrho} M$ ergibt sich die molekulare Suszeptibilität χ_M, und aus dem Produkt mit der Temperatur $\chi_M T = C_M$ die molekulare Curiesche Konstante. Aus ihr folgt nach Langevins Theorie das Moment

$$m_0 = \sqrt{3RC_M}$$

und durch Division mit dem Weissschen Magneton die Weisssche Magnetonenzahl

$$n_w = \frac{m_0}{1123}.$$

Diese Zahlen sind fast alle ganzzahlig, sie liegen zwischen rund 10 und 55. Zu angenähert ganzzahligen Werten führen auch die Suszeptibilitäten von Sauerstoffmolekülgas und Stickstoffoxyd NO. Diese Messungen sind sämtlich relative Messungen, bezogen auf die Suszeptibilität des Wassers. Die Ionenmessungen enthalten Korrektionen, über deren Größe nur ungefähre Angaben gemacht werden können, nämlich für den Diamagnetismus des Lösungsmittels und den negativen Salzbestandteil der Moleküle. Sie sind von der Größenordnung einiger Promille. Die Korrektionen fallen weg für das Sauerstoffmolekülgas, wenn wir, wie wohl berechtigt, den Diamagnetismus des Moleküls klein gegenüber seinem Paramagnetismus annehmen.

P. Weiss hat kürzlich zu den Tatsachen Stellung genommen, daß die Magnetonenzahl des Sauerstoffmolekülgases nicht ein genau

ganzzahliges Vielfaches seiner Einheit ist; nämlich nach den Messungen von Bauer und Piccard ist

$$m_0 = 14{,}132 \times M_w.$$

Diese Zahl folgt aus der gemessenen Curiekonstanten $\chi T = 0{,}03158$; also

$$C_M = 0{,}03158 \times 32; \text{ also}$$

$$n_w = \frac{\sqrt{3 \cdot R \cdot 32 \times 0{,}03158}}{1123 \cdot 6} = 14{,}132.$$

Die Abweichung 14,132 von 14,00 würde einen Fehler in der gemessenen Suszeptibilität von 2 Proz. verlangen, welchen anzunehmen unzulässig erscheint. Weiss glaubt nun aus dieser Schwierigkeit so herauskommen zu können, daß er nicht das Molekül, sondern das Atom als Träger des Paramagnetismus, des Gesamtmoments betrachtet. Er schließt dann folgendermaßen: das Moment m_0 errechnet sich aus χT durch Multiplikation mit dem Atomgewicht, also $C_A = 16 \times 0{,}03158$ und entsprechend sind $n_w = \frac{14{,}132}{\sqrt{2}} = 9{,}992$, also nun genau gleich 10.

Jedoch ist diese ganze Betrachtung unzulässig, weil eine an einem Molekülgas gemachte Messung auf die einzelnen Bestandteile der Moleküle aufgeteilt wird. Voraussetzung für die ganze Statistik des Paramagnetismus, auf welcher die Moment- und die n_w Berechnung beruht — sei sie nun kontinuierlich oder gequantelt — ist, daß jeder Momentträger ein sich selbständig drehendes und orientierendes Elementarmagnetchen ist. Im Sauerstoffmolekülgas sind das aber die O_2-Moleküle und nicht die O-Atome. Hiermit fällt eine starke Stütze des Weissschen Magnetons.

Weiss wendet die gleiche Überlegung auch auf NO an. Auch hier soll das Molekül nicht als Ganzes, sondern jedes Atom als magnetisch-selbständiges Elementargebilde betrachtet werden. Das führt dann zu $n_w = 6{,}495$ — „einer Mischung von Atomen mit 6 und 7 Magnetonen". Man sieht hier die Willkür.

Von den paramagnetischen Ionen liefern so viele genau ganzzahlige Momentzahlen, daß Weiss und Cabrera diese experimentelle Stütze des Weissschen Magnetons als nicht erschütterbar betrachten. Wir können hiergegen nichts sagen, sondern beschränken uns darauf, von dem quantentheoretischen Gesichtspunkt aus die gefundenen Momentzahlen zu diskutieren. Die Grundlage hierfür bietet die Richtungsquantelung. W. Pauli hat zuerst erkannt, daß diese die Statistik, welche zu den Weissschen Zahlen führt, beträchtlich ändert, indem die klassische Statistik jede Orientierung der Momentachse relativ zum Feld für gleichberechtigt, die Quantentheorie aber nur einzelne Lagen, deren Zahl von dem Gesamtmoment abhängig ist, zu berücksichtigen verlangt. Sommerfeld hat den Paulischen Ansatz dann noch ein wenig modifiziert, indem er die neueren Erfahrungen des anomalen Zeemaneffekts bei der Richtungsquantelungsstatistik berücksichtigte. Pauli hat seine Überlegung auf O_2 und NO angewandt, Epstein und der Verfasser haben analoge Rechnungen für die Ionenmomente durchgeführt. Diese führen zu dem sehr einfachen Ergebnis, daß sich alle Weissschen n_w-Zahlen auf kleine Bohrsche Zahlen reduzieren. Die folgende Tabelle und die Fig. 2 geben eine Zusammenstellung dieser Rechnungsergebnisse.

Material	Weisssche Zahlen	Bohrsche Zahlen
N_0, Pd, Pt, Cu'' Ti'''	9 (8—10)	1
O_2	14	2
Ni'	13—17	?
Cr''', MnO_2	19	3
Cr' Co'', Mn_2O_3	24 (24—25)	4
Fe''	26—29	?
Mn'' Fe'''	29	5
Mn	26—30	(5)

Fig. 2.

In der Figur bedeutet der Abstand zweier Abszissenpunkte ein Zuwachs von einem Elektron im Atom, die großen Ordinatenzahlen mit der oberen Kurve die Weissschen Magnetonenzahlen, die kleinen Ordinatenzahlen die Bohrschen Zahlen, abgerundet auf ganze Zahlen.

Weiss und Cabrera betonen nun wiederholt, daß ihre Magnetonenzahlen wesentlich besser ganzzahlig sind als die nach der Richtungsquantelungsstatistik berechneten Bohrschen Zahlen. Das ist nicht zu leugnen. Entsprechend unserer obigen Bemerkung beschränken wir uns hier auf die Vertretung der Bohrschen Zahlen. Die Abweichungen von der Ganzzahligkeit sind bei weitem nicht so groß, daß man das Ergebnis der Richtungsquantelungsstatistik als nicht atomistisch bezeichnen könnte. Kleine Abweichungen sind aber auch gar nicht wunderbar. Denn die Rechnungen beziehen sich auf Messungen von Ionen in Lösungen, in welchen die reine Richtungsquantelung durch Störungen verwischt sein kann. Bestimmend für unsere Ansicht von der Richtigkeit der Bohrschen Zahlen ist, daß für alle paramagnetischen Ionen der Eisengruppe und der Platingruppe — im ganzen 15 Ionen — nur Weisssche Momentzahlen gefunden wurden, welche rund 9, 14, 19, 24, 29 betragen. Dies ist unseres Erachtens ein vollgenügender Hinweis darauf, daß eine größere Zahl als das Weisssche Magneton die wahre Einheit darstellt.

Diskussion der Richtungsquantelung in Flüssigkeiten und Kristallen.

Gegen die Anwendung der Theorie der Richtungsquantelung auf paramagnetische Ionen in Lösungen ist ein naheliegender Einwand zu machen: die Ionen sind so zahlreichen Stößen und Störungen ausgesetzt, sie stehen unter Wirkung von sich nach Größe und Richtung dauernd verändernden Feldern der benachbarten Moleküle, daß die feste Einstellung der Ionen unannehmbar scheint. Und das um so mehr, als die Feldstärken, bei welchen die Suszeptibilitätsmessungen gemacht sind, zwischen etwa 1 Gauß und 30000 Gauß liegen, ohne daß sich Unterschiede ergeben hätten, welche etwa auf eine leichte Störbarkeit oder Zerstörung der Richtungsquantelung in niedrigen Feldern hinwiesen. Hiergegen ist aber doch etwas zu sagen. Angenommen, daß die Richtungsquantelung durch Molekülfelder gestört wird, so besteht die Störung doch eben nur in einer gewissen Verwischung der reinen räumlichen Einstellung, einer beiderseitigen Schwankung der Momentachsen um die ausgezeichneten Lagen bzw. die ausgezeichneten Präzessionswinkel. Nehmen wir den einfachsten Fall der räumlichen Quantelung, ein einquantiges Atom. Im Feld $\mathfrak{H}$ hat es die Stellungen i und i', wobei die Wahrscheinlichkeit der Stellung i je nach der Temperatur mehr oder wenig viel größer ist als die Stellung i' (bei hoher Temperatur ist i und i' völlig gleichberechtigt, bei absolutem Nullpunkt ist nur i vorhanden; die Durchrechnung führt zum Curieschen Gesetz χT für paramagnetische Substanzen). Nehmen wir an, daß i und i' gleichberechtigt seien. Das kann man unbedenklich tun, weil die Energiedifferenz der beiden Lagen verschwindend klein ist gegenüber der kinetischen Energie der Molekülestöße bei — sagen wir — Zimmertemperatur. Ein „Stoß“ oder eine „Störung“ wird das eingestellte Atom (Molekül oder Ion) aus seiner Lage etwas herauswerfen, aber es wird sich sofort wieder in die Richtung i oder i' einstellen — wie schnell wissen wir nicht. Aber wir können aus der Existenz der Richtungsquantelung von Lösungen geradezu den Schluß ziehen, daß die Einstellung der Moleküle in die quantenmäßig erlaubten Lagen in einer gegen die Störungszeit kurzen Zeit erfolgt. Wenn also auch die Moleküle oder Ionen vorübergehend andere Lagen als die Quantenlagen einnehmen, so ändert dies doch nichts an der Tatsache, daß die räumliche Quantelung zum Ausdruck kommen muß, weil diese Stellungen im Felde sich durch ihre Stabilität auszeichnen, durch ihre viel größere Wahrscheinlichkeit gegenüber allen Zwischenstellungen, ebenso wie die Temperaturbewegung im Kristall etwa das Debye-Scherrer-Photogramm etwas verwischt, aber die Struktur doch nicht zerstört. Räumliche Quantelung in flüssigen Elektrolyten macht also offenbar keine Schwierigkeit. Dagegen kann man sich vorerst kein Bild davon machen, wie auch in festen Kristallen die gleiche räumliche Quantelung des paramagnetischen Salzbestandteils zustande kommt. Man muß diese Tatsache wohl als Fingerzeig für die Ausgestaltung der Theorie der Kristalle ansehen.

Es darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß Herr August Glaser in München in seinen bekannten Versuchen eine Richtungseinstellung diamagnetischer Moleküle gefunden zu haben scheint, welche sicher im Wechselspiel mit den gaskinetischen Stößen steht, indem umso stärkere Felder zur Erreichung der Einstellung vorhanden sein müssen, je höher die Drucke des Gases sind. Theoretisch ist diese Tatsache noch nicht gedeutet; betont sei, daß sie an diamagnetischen Molekülen, also Molekülen ohne natürliches Moment, gefunden wurde. Wir konnten mit gänzlich anderen Methoden an paramagnetischem Sauerstoffmolekülgas bei niedrigen Drucken und starken Feldern ($<$ 100 mm, $\mathfrak{H} >$ 10000 Gauß; zum Vergleich bei Glaser: $p \sim$ 200 mm $\mathfrak{H}$

∾ 4000 Gauß) keine Änderung der Magnetisierung im Sinne einer etwa da einsetzenden Richtungsquantelung finden.

Momente der seltenen Erden.

Auch die Weissschen Magnetonenzahlen der seltenen Erden — sämtlich als Ionen untersucht — die nach alten Messungen von Wedekind und neueren von Stefan Meyer und B. Cabrera gut bekannt

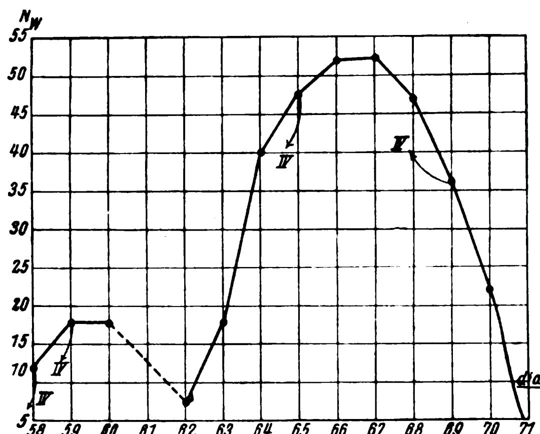


Fig. 3.

sind, zeigen das charakteristische mehrfache Auftreten derselben hohen Weissschen Zahl (Fig. 3)

etwa 18 f. Element 59 *Pr* III, 60 *Nd* III, 63 *Eu* III
etwa 47 f. „ 65 *Tb* III, 68 *Er* III
etwa 52 f. „ 65 *Dy* III, 67 *Ho* III

ferner in die Differenzen zwischen den Elementen kleine Vielfache von etwa 5.

58—59	6	1 × 5
	0	
60—62	10,5	2 × 5
62—63	10,5	2 × 5
63—64	22	6 × 5
64—65	7	
65—66	5	1 × 5
66—67	0	
67—68	5	1 × 5
68—69	10,5	2 × 5
69—70	14	3 × 5
70—71	—	

Also auch hier liegt die Vermutung auf Bohrsche Magnetonen recht nahe! Interessant ist, daß auch der magnetische Verschiebungssatz von Kossel hier zum Vorschein kommt. Manche der seltenen Erden sind als drei- und vierwertige Ionen untersucht; sogleich das erste Element dieser Gruppe, das Cer: das vierwertige Ion ist diamagnetisch wie das vorangehende dreiwertige Ion des Lanthans. Praseodym (59) vierwertig hat ein kleines Moment — entsprechend dem dreiwertigen Cer (58), *Tb* (65) IV ist schwächer, *Tu* (69) IV ist stärker magnetisch als das dreiwertige Ion: in der Tat liegt *Tb* auf dem aufsteigenden, *Tu* auf dem absteigenden Ast der dreiwertigen Ionenreihe.

Die seltenen Erden verdanken ihre Ausnahmestellung der Ausbildung innerer Elektronenschalen. Nach dem Bohr-Stonerschen Schema liegen sie zwischen

	K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Lanthan . .	2	2 24	2 24 46	2 24 46	2 24 1	2
Cer	2	2 24	2 24 46	2 24 46 (1)	2 24 1	2
Kassiopedien	2	2 24	2 24 46	2 24 46 (68)	2 24 1	2

Die elektropositive Dreiwertigkeit liefern die *O*- und *P*-Elektronen, die Viertwertigkeit eins der inneren *N*-Elektronen, welche sich zur vollständigen *N*-Symmetrie in der Gruppe der seltenen Erden ausbilden. Bezeichnenderweise liegt das Minimum an der Stelle, wo gerade 4 Elektronen in die innere Schale eingedrungen sind.

Barnett- und Einstein-de Haas-Versuch.

Zum Schluß noch ein Wort über die Molekularstromhypothese. Hat auch der Atommagnetismus mit dem Ferromagnetismus unmittelbar nichts zu tun, schon allein deshalb, weil im festen Eisenkristall weder normale Atome noch auch definierte Ionen vorhanden sein dürften, so ist doch anzunehmen, daß eine große Einheitlichkeit in der Grunderscheinung besteht: sagen wir, daß der Magnetismus stets auf den gleichen Elementarvorgang zurückgeht. Der Gedanke, den Molekularstrom, welchen wir in der Atomphysik zugrunde gelegt haben, auch im makroskopischen Material nachzuweisen bzw. zu erzeugen, ist von verschiedenen Seiten nach verschiedenen Ideen ausgearbeitet und verwirklicht worden. Barnett bestimmt die Magnetisierung durch Rotation eines ferromagnetischen Körpers, Einstein und de Haas das bei Ummagnetisierung auftretende Drehmoment. Theoretisch liegt beiden die eingangs benutzte Annahme zugrunde:

$$\Sigma m = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\mu} \Sigma J.$$

Die Präzisionsmessungen (Beck, Stewart, Arvidson, Chattoc, Sucsmith, Bates und ganz neuerdings namentlich S. J. Barnett und L. J. H. Barnett) haben alle den Effekt gefunden, also die Molekularstromtheorie im Prinzip experimentell sichergestellt, jedoch für das Verhältnis $\frac{\Sigma m}{\Sigma J}$ fand man stets $\frac{\varepsilon}{\mu}$ statt $\frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\mu}$.

Dieser Befund ist theoretisch noch nicht geklärt, wenn auch die Möglichkeit einer Deutung, wie Landé gezeigt hat, einzusehen ist.

Schlußbemerkung.

Was ist in den wenigen Jahren atommagnetischer Forschung erreicht? Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie solange als reine Quantentheorie anwendbar ist: Atomstrahlversuch und Richtungsquantelung, Zeemaneffekt, periodisches System und die prinzipielle Möglichkeit quantentheoretischer Deutung aller paramagnetischen Erscheinungen; aber ein unverkennbarer Widerspruch zwischen Erwartung und Experiment, da, wo die Fortpflanzung des Lichtes — also normale Dispersion — mit der Richtungsquanquantelung kombiniert ist.

Diskussion.

Herr Sommerfeld: Der Herr Vortragende hat uns dankenswerterweise die Lichtseiten der Magnetonentheorie vorgetragen; seine eigenen Versuche gehören ja zu den schönsten Lichtpunkten der Atomphysik überhaupt. Aber es gibt auch einige Dunkelheiten. Z. B. wollen die magneto-chemischen Messungen der Ionenmomente doch nicht recht mit der Theorie stimmen. Auch sind die komplizierteren Aufspaltungen im Stern-Gerlach-Effekt nicht ganz im Einklang mit der spektroskopischen Erwartung. Würde uns der Vortragende hierüber etwas mitteilen können?

Herr Gerlach: Über meine Ansicht über die Ionenmomente wird in der ausführlicheren Darstellung im Druck einiges gesagt. Ich meine, man muß versuchen, auf der Seite der Quantentheorie zu stehen und von da aus weiterzukommen. Daß das Weisssche Vorgehen gerade in einem wichtigen Punkte nicht einwandfrei ist, habe ich ja gesagt.

Komplizierte Multipletts habe ich noch nicht erhalten, doch sind da noch manche Versuche abzuwarten. Mein Nickelergebnis bleibt im Widerspruch zur Theorie des Nickelspektrums.

Herr Grotrian: Ich möchte fragen, ob auch für Eisen neue Versuchsergebnisse erzielt worden sind.

Herr Gerlach: Neue Versuche haben vorerst keine neuen Ergebnisse gebracht. Ich muß eine Änderung der Methode für Eisen versuchen, dessen dünne Schichten so sehr oxydierbar sind. Dagegen habe ich neue Nickelversuche, welche mit immer größerer Sicherheit zeigen, daß Atome mit mehr als etwa 2 Magnetonen in irgendwie größerer Zahl nicht da sind.

Karl F. Herzfeld (München), Molekular- und Atomtheorie des Magnetismus.

Der vorliegende Vortrag[1]) soll eine Übersicht über die Resultate geben, welche die Molekulartheorie des Magnetismus geliefert hat, und über die Probleme, die noch zu lösen sind.

1. Die Festlegung der Begriffe.

Wir wollen die hier auftretenden Begriffe an dem analogen elektrischen Fall klarmachen. Es sei ein Kondensator gegeben, zwischen dessen Platten im Vakuum die durch die wahre Ladung der Platten bestimmte Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ herrscht. Nun füllen wir nach Abschaltung des Kondensators von der Stromquelle zwischen diese Platten irgendein Dielektrikum, z. B. Benzol. Die Moleküle werden durch das hier herrschende Feld polarisiert, in kleine Dipole von der Stärke $\mathfrak{p}$ verwandelt, d. h. ihr der positiven Platte zugekehrtes Ende wird negativ und umgekehrt. Im Innern des Dielektrikums kompensieren sich diese induzierten Ladungen; nur an den Kondensatorplatten bleibt eine influenzierte Belegung bestehen, an der positiven Platte eine negative, an der negativen Platte eine positive. Die Wirkung der unveränderten wahren Ladungen der Kondensatorplatten ist unverändert $\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{D}$, welche Größe wir jetzt dielektrische Verschiebung nennen wollen. Um die Feldstärke $\mathfrak{E}$, welche die Kraft auf eine im Innern des Dielektrikums befindliche Probeladung bestimmt, zu bekommen, haben wir hiervon die von den entgegengesetzten Ladungen der influenzierten Belegungen herrührende Wirkung $4\pi\mathfrak{P}$ zu subtrahieren (Fig. 1). $\mathfrak{P}$ nennt man die Polarisation,

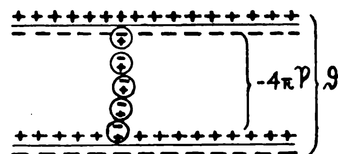


Fig. 1.

sie bestimmt sich als Summe der Dipolmomente aller N in 1 cm³ befindlichen Moleküle

$$\mathfrak{P} = \Sigma\mathfrak{p} = N\mathfrak{p}. \qquad (1)$$

Das Verhältnis

$$\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}} = \frac{\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P}}{\mathfrak{E}} = \varepsilon \qquad (2)$$

heißt Dielektrizitätskonstante.

Im magnetischen Fall tritt an die Stelle von $\mathfrak{D}$ die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$, an Stelle von $\mathfrak{E}$

1) Die im Folgenden mit [ ] bezeichneten Abschnitte sind aus Zeitmangel nicht vorgetragen worden.

die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$, an Stelle von $\mathfrak{P}$ die Magnetisierung $\mathfrak{M}$:

$$\mathfrak{M} = \Sigma \mathfrak{m} = N \mathfrak{m}, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{m}$ das magnetische Moment des einzelnen Moleküls ist. Die der Dielektrizitätskonstante ε entsprechende Größe μ nennt man die Permeabilität, die Größe

$$\frac{\mu - 1}{4\pi} = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{H}} = \frac{\Sigma \mathfrak{m}}{\mathfrak{H}} = \chi \tag{4}$$

die Suszeptibilität. Wird diese statt auf 1 ccm auf 1 Mol bezogen (Ersatz von N durch die Loschmidtsche Zahl N_L), so nennt man sie Atom- bzw. Molsuszeptibilität.

Im magnetischen Fall kann $\mu - 1$, bzw. χ positiv oder negativ sein. Bei positivem χ ist es so wie beim eben besprochenen elektrischen Fall. Ist dagegen χ negativ, so kehren die Elementarmagnetchen im Durchschnitt ihren Nordpol (ihr positives Ende) dem äußeren Nordpol (entsprechend der positiven Platte) zu. Die induzierten Ladungen haben dann das gleiche Vorzeichen wie die äußeren Belegungen, die Magnetisierung (Polarisation) verstärkt die Wirkung, die direkt von den äußeren Belegungen herrührt, $\mathfrak{H}$ ist größer als $\mathfrak{B}$.

Unsere Aufgabe ist im Folgenden die Stoffgröße χ molekulartheoretisch zu erklären.

2. Diamagnetismus.

Die jetzige Theorie des Diamagnetismus geht, auf Ideen von Ampère und Weber beruhend, auf Langevin[1]) zurück. Wir fassen die Atome und Moleküle als bestehend aus schweren positiven Kernen auf, um welche sich Elektronen bewegen, was den elektrischen Molekularströmen der alten Theorie äquivalent ist. In diesem Stromsystem entsteht nun beim Einschalten des äußeren Magnetfelds ein Induktionsstrom, der infolge der Widerstandslosigkeit nicht abklingt. Nach der Lenzschen Regel hat dieser Strom eine solche Richtung, daß er im Inneren der Strombahn das äußere Magnetfeld schwächt, daher im Äußeren der Strombahn das äußere Magnetfeld verstärkt (Fig. 2). Das bedeutet, daß der dem Induktionsstrom äquivalente magnetische Dipol dem Nordpol des äußeren Magnetfeldes seinen Nordpol zukehrt, d. h. χ ist negativ, der Stoff diamagnetisch. Zur quantitativen Behandlung muß man Atome (Ionen) und Moleküle unterscheiden.

A. Atome. Bei diesen, die nur einen einzigen fast ruhenden Kern enthalten, besteht die Wirkung des Magnetfeldes darin, daß das ganze

1) P. Langevin, Ann. d. Phys. 5, 70, 1905.

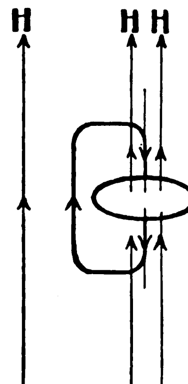


Fig. 2.

Elektronengebäude eine Drehung um die Achse des Magnetfelds von der Größe[1])

$$\omega = -\frac{e}{2mc}\mathfrak{H} \tag{5}$$

annimmt, welche sich über die ursprüngliche Elektronenbewegung im Atom lagert, ohne sie zu stören (Larmorpräzession). Hierbei ist allerdings von der Zentrifugalkraft, welche von dieser Präzession herrührt, abgesehen. Hätte[2]) ein Elektron einen konstanten Abstand r von der Rotationsachse, so würde die Zusatzrotation ω einen magnetischen Dipol von der Größe

$$\mathfrak{m} = \frac{e}{2c} r^2 \omega = -\frac{e^2}{4mc^2} r^2 \mathfrak{H} \tag{6}$$

erzeugen. Nimmt man alle Orientierungen als gleichwahrscheinlich an, so findet man

$$-\chi_M = \frac{e^2 N_L}{6\pi mc^2} \Sigma O = 0{,}907 \cdot 10^{10} \Sigma O, \tag{7}$$

wo O die von einer Elektronenbahn umschlossene Fläche ist. Man kann ungefähr aus den Messungen die mittleren Flächen berechnen und findet so mit den aus anderen Daten gefundenen Zahlen gute Übereinstimmung[3]).

B. Moleküle. Infolge der Anwesenheit mehrerer Kerne kann sich hier die universelle Larmorpräzession nicht einstellen. Das andere Extrem zur freien Drehbarkeit der Atomelektronenhülle wäre eine vollkommene Festlegung der Kerne und eine vollkommene Fixierung der Bahnlagen und -formen gegenüber den Kernen, so daß sich der Induktionsstoß nur in einer Änderung der Elektronengeschwindigkeit äußern könnte; als Modell hierfür kann die Induktions-

1) J. Larmor, Phil. Mag. (V), 44, 503, 1897.
2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 2, 201, 1920.
3) B. Cabrera, Ann. de la Soc. Esp. de Fis. y Quim. 23, 172, 1925; G. Joos, Zeitschr. f. Phys. 32, 835, 1925.

wirkung in einer festen Drahtschlinge dienen[1]). Die Formel für die Suszeptibilität läßt sich in diesem Fall nicht allgemein in einfacher Form anschreiben. Für kreisförmige Bahnen ergibt sich[2]):

$$-\chi_M = \frac{e^2}{12\pi m c^2} N_L \Sigma O. \qquad (8)$$

Jedenfalls haben wir nach dem eben Geschilderten den Diamagnetismus (χ_M) als stets vorhanden, als temperaturunabhängig (da er sich auf Vorgänge innerhalb des Atoms bezieht) und als von der Dichte unabhängig anzusehen; eine kleine Temperaturabhängigkeit, wie sie Cabrera[3]) bei Wasser gefunden hat, ist durch chemische Umsetzungen (Dissoziation) und die dabei auftretenden Deformationserscheinungen zu erklären. Nicht erklärlich ist jedoch die Tatsache, daß A. Glaser[1]) bei Gasen unter niedrigem Druck eine Zunahme von χ_M bei fallender Dichte gefunden hat. Ob hier ein quantenmäßiger Richteffekt auftritt, wird man erst nach der Untersuchung einatomiger Gase entscheiden können.

3. Paramagnetismus.

A. Allgemeines. Um zur Erklärung des Paramagnetismus zu kommen, müssen wir die Energieänderungen betrachten, die infolge des Vorhandenseins des äußeren Magnetfelds auftreten. Wenn U_0 die Energie des Atoms im natürlichen Zustand ist, $\mathfrak{v}_0$ seine Elektronengeschwindigkeit, $\mathfrak{v}'$ die Zusatzgeschwindigkeit durch die Rotation, so ergibt sich für die Energie nach Einschalten des Magnetfeldes

$$\left.\begin{aligned} U &= U_0 + \frac{m}{2}\Sigma\{(\mathfrak{v}_0+\mathfrak{v}')^2 - \mathfrak{v}_0^2\} \\ &= U_0 + m\Sigma(\mathfrak{v}_0\mathfrak{v}') + \frac{m}{2}\Sigma\mathfrak{v}'^2 \\ &= U_0 + m\Sigma(\mathfrak{v}_0[\omega\mathfrak{r}]) + \frac{m}{2}\omega^2\Sigma r^2 \\ &= U_0 + (\mathfrak{m}_0\mathfrak{H}) + \frac{e^2}{8mc^2}\mathfrak{H}^2\Sigma r^2, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

wo

$$\mathfrak{m}_0 = -\frac{e}{2c}\Sigma[\mathfrak{v}_0\mathfrak{r}] \qquad (10)$$

das „natürliche" magnetische Moment des Atoms ist. Man sieht leicht ein, daß eine Verminderung der kinetischen Energie dann eintritt, wenn die Richtung der Larmorpräzession entgegengesetzt der ursprünglichen Drehgeschwindigkeit der Elektronen ist; eine Vermehrung, wenn sie in die gleiche Richtung fällt. Hatte das Atom von Natur aus kein magnetisches Moment $\mathfrak{m}_0$, d. h. waren in ihm die Bewegungen der Elektronen so angeordnet, daß sich die magnetische Wirkung nach außen kompensierte, so fällt der Summand ($\mathfrak{m}_0\mathfrak{H}$) weg und es bleibt als Energieänderung nur das in der Feldstärke quadratische, im allgemeinen vernachlässigbare Glied $\frac{e^2}{8mc^2}\mathfrak{H}^2\Sigma r^2$, welches der diamagnetischen Wirkung entspricht, übrig $\left(= -\frac{\chi_{\text{diam}}}{2}\mathfrak{H}^2\right)$.

Ist dagegen das ursprüngliche Moment nicht 0, so macht sich nun die Wirkung des Boltzmannschen $e^{-\frac{U}{kT}}$ Satzes bemerkbar, nach welchem die relative Häufigkeit zweier möglicher Atomzustände, welche gleich häufig wären, wenn sie keine Energieunterschiede aufweisen würden, sich wie $e^{-\frac{U}{kT}}$ verhält.

Aus ihm folgt, daß unter sonst gleichen Bedingungen diejenigen Zustände am häufigsten (und zwar desto häufiger, je tiefer die Temperatur ist) auftreten, welche die kleinste Energie haben. Ohne Magnetfeld liegen nun die Achsen der Atome ebensooft in der einen wie in der anderen Richtung, so daß der ganze Körper im Mittel unmagnetisch ist. Im Magnetfeld dagegen treten die Lagen mit kleinerer kinetischer Energie häufiger auf. Nach dem vorigen sind das diejenigen, in welchen die ursprüngliche Umlaufsrichtung der Larmorpräzession entgegengesetzt ist, d. h. diejenigen, in welcher der natürliche Dipol die entgegengesetzte Richtung hat wie der induzierte. Da nun der natürliche Dipol bei den technisch erreichbaren Feldern groß gegen den induzierten ist, so kehrt hier der Körper als Ganzes dem äußeren Nordpol seinen Südpol zu, d. h. der Körper ist paramagnetisch. Die bei dieser teilweisen Parallelrichtung abgegebene kinetische Elektronenenergie ist als Wärme abzuführen[1]).

1) A. Glaser, Diss. München, 1924; Phys. Zeitschr. **26**, 212, 1925; Ann. d. Phys. **75**, 459, 1924.

2) Daß hier der Zahlenfaktor nur halb so groß ist, rührt daher, daß eine feste Drahtschlinge, deren Ebene in die Richtung des Magnetfeldes fällt, keinen Induktionsstoß erhält, da durch sie keine Kraftlinien durchtreten, während eine freibewegliche Drahtschlinge bzw. Elektronenbahn auch in diesem Fall eine Rotation mit der Geschwindigkeit ω um das Magnetfeld erfährt und daher zur Magnetisierung einen Beitrag liefert.

3) B. Cabrera u. A. Duperrier, Journ. d. Phys. (VI) **6**, 121, 1925.

1) Eine Reihe älterer Arbeiten sind nicht zum richtigen Resultat gekommen. Teilweise lag das daran, daß sie die gesamte Energie der Statistik unterworfen haben, ohne das natürliche Moment als konstant vorauszusetzen. Betrachtet man nämlich einfach die gesamte kinetische Energie

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2, \quad \mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 + \mathfrak{v}'$$

als Exponenten in der e-Potenz, so spielt die Umlaufsrichtung gar keine Rolle mehr und beide Umlaufsrich-

B. Gase. Bei Gasen ist ohne Magnetfeld jede Achsenrichtung in gleicher Häufigkeit möglich. Fig. 3 stellt die Verteilung der Achsen

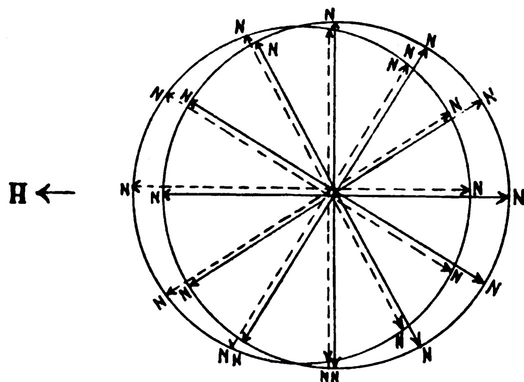


Fig. 3.

dar. Im Magnetfeld ist die Wahrscheinlichkeit eines Achsenwinkels gegen das Magnetfeld zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ gleich

$$\frac{e^{-\frac{[\mathfrak{m}_0]|\mathfrak{H}|\cos\vartheta}{kT}}\sin\vartheta\, d\vartheta}{\int\limits_0^\pi e^{-\frac{[\mathfrak{m}_0]|\mathfrak{H}|\cos\vartheta}{kT}}\sin\vartheta\, d\vartheta}. \qquad (11)$$

Die gestrichelten Linien der Fig. 3 stellen dies für Felder[2]) dar, für welche $m_0 \mathfrak{H} < kT$ ist. Man sieht, daß die Zahl der senkrecht zum Feld gerichteten Achsen kaum verändert ist. Die Magnetisierung des Körpers bekommt man durch Addition der Projektionen aller Einzelmomente auf die Feldrichtung gleich $\mathfrak{M} = \mathfrak{m}_0 \Sigma \cos\vartheta$. Für schwache Felder ergibt sich

$$\chi_M = \frac{N_L \mathfrak{m}_0^2}{3RT}, \qquad (12)$$

wobei der daneben vorhandene diamagnetische Effekt vernachlässigt ist. Wir sehen die umgekehrte Proportionalität zur Temperatur, die von Curie[1]) schon vor der Theorie experimentell gefunden war und die sich bei Gasen allgemein bestätigt hat.

Aus der gemessenen Suszeptibilität läßt sich nun ohne weiteres die Stärke des einzelnen Dipols ermitteln und die so ausgewerteten Messungsresultate für Gase, Lösungen und feste Körper zusammengenommen, haben Weiss[2]) zu der Behauptung geführt, daß alle natürlichen Momente ganze Vielfache einer Einheit, des Weissschen Magnetons, seien. Die Quantentheorie dagegen muß verlangen, daß die Momente ganze Vielfache einer (zufällig etwa 5 mal so großen) Einheit, des Bohrschen Magnetons, sein sollen. Auch muß sie die zu (12) führende Rechnung etwas abändern.

Die von Sommerfeld[3]) eingeführte Richtungsquantelung zeigt nämlich, daß auch in unendlich schwachen Feldern die Achse eines magnetischen Dipols von der (Bohrschen) Magnetonenenzahl n nur solche Richtungen einnehmen kann, daß

$$\cos\vartheta = \frac{n'}{n} \qquad (13)$$

ist, wo n' eine ganze Zahl kleiner als n bedeutet. An Stelle der gleichmäßigen Verteilung über alle Lagen tritt dann eine solche, wie sie in Fig. 4

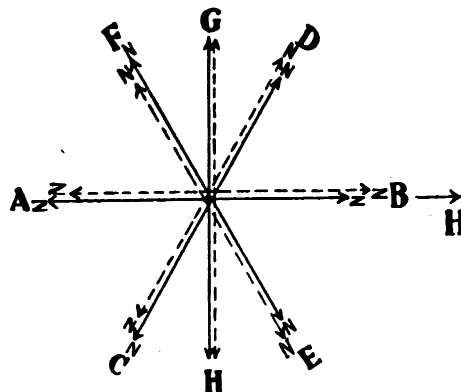


Fig. 4.

für $n = 2$ gegeben ist. Diese Richtungsquantelung allein bedingt aber noch keinen Paramagnetismus, denn sie verlangt nur, daß die Magnetachse in die Lage AB oder CD oder EF

tungen, also beide magnetischen Orientierungen, sind gleich häufig, gleichgültig, ob ein äußeres Magnetfeld angelegt ist oder nicht. Dieses Resultat hat seinen Grund darin, daß es zwischen einem bewegten Elektron und einem Magnetfeld keine Wechselwirkungsenergie gibt. Dieser Ansatz der eben erwähnten Arbeiten (z. B. J. Kroo, Ann. d. Phys. **42**, 1354, 1913) ist vom Standpunkt der klassischen Statistik aus durchaus konsequent. Langevin kommt nur dadurch zum richtigen Resultat, daß er von dem erst später durch die Quantentheorie begründeten Satz instinktmäßig Gebrauch macht, daß (wenigstens bei den üblichen Temperaturen) das natürliche Impulsmoment, d. h. $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}_0]$, fest vorgegeben und nicht der Statistik unterworfen ist. Die Arbeit von Voigt (Ann. d. Phys. **9**, 115, 1902) hat deshalb keinen Paramagnetismus ergeben, weil (wie Debye, Handb. de Rad. VI gezeigt hat) er sich das Feld unendlich schnell eingeschaltet denkt, während die Larmorpräzession nur bei langsamer, adiabatischer Einschaltung auftritt. Siehe auch J. H. van Leeuwen, Diss. Leiden 1919.

2) Die Feldstärke beträgt in der Zeichnung $\sim 3{,}5 \cdot 10^6$ Gauß, $\mathfrak{m}_0 \sim$ ein Bohrsches Magneton. Die Zeichnung ist für den ebenen Fall ausgeführt (ohne $\sin\vartheta$ von 11).

1) P. Curie, Ann. d. Chim. et Phys. (VII) **5**, 289, 1895.

2) P. Weiss, Journ. de Phys. (IV) **6**, 661, 1907; Physik. Zeitschr. **9**, 358, 1908; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 212, 1908.

3) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **17**, 491, 1916 P. Debye, ebenda S. 507.

oder GH fällt ohne Rücksicht darauf, ob sie die Richtung AB oder die Richtung BA hat, so daß bei sehr hoher Temperatur ebenso viele Moleküle die Richtung AB wie die Richtung BA haben werden, und daher der Körper im ganzen unmagnetisch ist. Auch hier muß nun wieder der Boltzmannsche Satz eingreifen, der in den möglichen Lagen diejenigen polaren Richtungen bevorzugt, die möglichst kleine Energie geben. Die Verteilung wird dann in den gestrichelten Geraden der Fig. 4 dargestellt, die denselben Charakter hat wie die klassische Fig. 3, nur daß der im klassischen Fall vollkommen ausgefüllte Umriß der Figur hier nur aus einzelnen Punkten besteht. Daher gilt auch jetzt die klassische Formel (12)

$$\chi_M = N_L \alpha \frac{\mathfrak{m}_0^2}{kT} \tag{14}$$

nur mit einem von $^1/_3$ verschiedenen Zahlenfaktor α[1]). Infolge der Veränderung des Zahlenfaktors gehört zu einer bestimmten Suszeptibilität jetzt ein anderes natürliches Molekülmoment als im klassischen Fall. Pauli[2]) hat zuerst plausibel gemacht, daß den paramagnetischen Gasen O_2 und NO die Zahlen $n = 2$ und $n = 1$ zukommen. Allerdings ist die Anwendbarkeit der gewöhnlichen Vorschrift für die Richtungsquantelung auf diese zweiatomigen Gase unsicher. Einatomige Gase wie Silber- oder Natriumdampf sind nicht direkt auf ihr χ untersucht, doch hat hier der bekannte Versuch von Stern und Gerlach[3]) die Richtungsquantelung direkt nachgewiesen, ebenso wie die Ganzzahligkeit ihres Moments in Bohrschen Magnetonen sehr wahrscheinlich gemacht.

An dieser Stelle sei kurz ein Vergleich mit den dielektrischen Eigenschaften eingeschaltet. Nach Debye[4]) ist die Dielektrizitätskonstante teilweise auf einen Influenzeffekt, teilweise auf einen Richteffekt zurückzuführen. Beide geben $\varepsilon - 1 > 0$; dem Richteffekt im elektrischen Fall entspricht durchaus die hier entwickelte Theorie des Paramagnetismus (man hätte also eigentlich Parelektrizität statt Dielektrizität zu sagen). Dagegen gibt die dem elektrischen Influenzeffekt entsprechende Erscheinung hier das entgegengesetzte Vorzeichen (Diamagnetismus). Der Grund hierfür liegt darin, daß es zwar wahre elektrische Ladungen gibt, auf die Potentialkräfte wirken, aber keine wahren magnetischen Ladungen.

	positiv	negativ
elektrisch $\varepsilon - 1$:	Richteffekt Influenzeffekt	—
magnetisch χ:	Richteffekt (Paramagnetismus)	Induktionseffekt (Diamagnetismus)

[C. Lösungen. Für Lösungen gelten die Formeln unverändert. Epstein[1]), Gerlach[2]) und Sommerfeld[3]) haben die Quantelungsregel auch hierauf übertragen, obgleich eine scharfe Quantelung hier, wo jedes Ion von Lösungsmittelmolekülen eng umgeben ist, von vornherein nicht sicher zu erwarten ist. Tatsächlich lassen sich die Zahlen einigermaßen durch ganze Vielfache Bohrscher Magnetonen darstellen, während Cabrera die Darstellung durch Weisssche Magnetonen für besser hält.

D. Feste Salze. Ursprünglich ist die Langevinsche Formel für Gase auch auf feste Salze übertragen worden, doch kann man in diesen kaum eine vollständig freie Drehung der Ionen annehmen. Hier haben Weiss, W. Lenz, Ehrenfest darauf hingewiesen[4]), daß es zur Ableitung des Curieschen Gesetzes hinreicht, wenn im Salzkristall mehrere mögliche Lagen vorhanden sind, vorausgesetzt, daß nur ohne Magnetfeld jede Richtung und die ihr entgegengesetzte gleich wahrscheinlich ist, unbeeinflußt von der Lage der Nachbarmoleküle. Der einfachste Fall ist der, daß im Kristall nur eine Richtung und die ihr entgegengesetzte vorkommen kann. Hat diese einen Winkel ψ gegen die Feldrichtung, so ergibt sich

$$\chi_M = N_L \frac{\mathfrak{m}_0^2}{kT} \cos^2 \psi. \tag{15}$$

In einem Kristallpulver, in dem die Kristallachsen gleichmäßig verteilt sind, findet man

$$\chi_M = \frac{N_L \mathfrak{m}_0^2}{kT} \cdot \frac{1}{3}, \tag{16}$$

also denselben Wert wie bei freier Orientierbarkeit nach der klassischen Formel (12). Vorderhand kennt man noch nicht den Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und den möglichen Achsenlagen.

Gegen diese Theorie erheben sich zwei Schwierigkeiten: die erste besteht darin, daß

1) Es ist $\alpha = \frac{\Sigma p_i \cos^2 \vartheta_i}{\Sigma p_i}$, wobei die Winkel ϑ_i die erlaubten Lagen angeben und daher von der Magnetonenzahl n abhängen und die p_i die zugehörigen a priori-Gewichte sind.

2) W. Pauli, l. c.

3) O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **7**, 249, 1921; W. Gerlach u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **8**, 10, 1921; **9**, 349, 352, 1922; Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924; W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925; W. Gerlach u. A. C. Cilliers, Zeitschr. f. Phys. **26**, 126, 1924.

4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912; Handb. d. Rad. VI. Leipzig 1923.

1) P. Epstein, Science **57**, Nr. 1479, Mai 1923.

2) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **24**, 275, 1923.

3) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **19**, 221, 1923.

4) P. Weiss, C. R. **156**, 1674, 1913; W. Lenz, Physik. Zeitschr. **21**, 613, 1920; P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **5**, 35, 1921.

die Suszeptibilitäten paramagnetischer Ionen in Lösung und in festem Salz gleich sind, während sie nach dem bisher Gesagten in Lösung durch die Richtungsquantelung, im festen Salz durch die Kristallstruktur bestimmt sein sollen.

Die zweite Schwierigkeit[1]) besteht in Folgendem: Wir haben bisher nur von so schwachen Feldern bzw. so hohen Temperaturen gesprochen, daß die Magnetisierung der Feldstärke proportional ist, die Suszeptibilität also unabhängig von ihr; mathematisch bedeutet das, daß in der Entwicklung der e-Potenz nur die ersten beiden Glieder beibehalten werden. Bei steigender Feldstärke bzw. tiefer Temperatur nähert man sich aber immer mehr dem Zustand der Sättigung[2]),

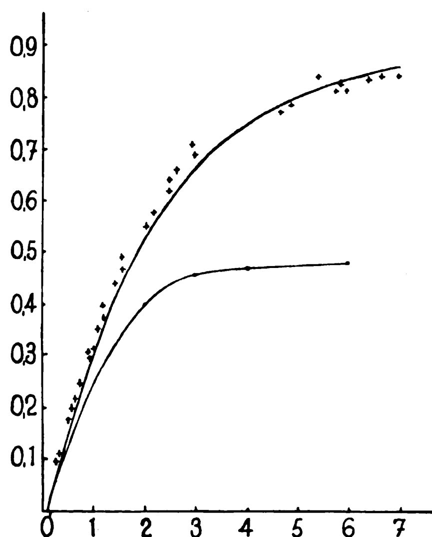


Fig. 5.

in welchem alle Moleküle sich möglichst in die Richtung der Feldstärke eingestellt haben, d. h. im Gas parallel zum Felde sind. Diese Sättigungsmagnetisierung kann bei weiterer Steigerung der Feldstärke natürlich nicht überschritten werden.

Während aber für schwache Felder im Falle der freien Drehbarkeit und im Fall eines Kristallpulvers mit nur einer Achsenlage in jedem Korn die Formeln übereinstimmen, ergibt die freie Drehbarkeit eine zweimal so große Sättigung als das Kristallpulver, da im ersteren Fall alle Moleküle parallel dem Felde sind, während im letzteren zwar alle Nordpole der Elementarmagnete auf den Südpol des äußeren Feldes hinzeigen, aber infolge der unregelmäßigen Lage der Kristallkörner noch über eine Halbkugel

1) P. Debye, Handb. d. Rad. l. c., S. 715.

2) Zunehmende Sättigung bedeutet abnehmendes χ, da $\mathfrak{M}$ langsamer wächst als $\mathfrak{H}$ und daher $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{H}}$ kleiner wird.

verteilt sind. Je mehr mögliche Achsenlagen im Korn vorhanden sind, desto mehr nähern sich die beiden Fälle[1]).

Es ist nun Kamerlingh Onnes[2]) gelungen, beim Gadoliniumsulfat sehr weitgehende Sättigung zu erreichen. In Fig. 5 stellen die Punkte die gemessenen Zahlenwerte, die obere Kurve die nach der Langevinschen Formel (12) berechneten, die untere endlich diejenige Kurve dar, die sich bei nur einer möglichen Achsenlage im Korn ergibt. Man sieht, daß hier die Abweichung sehr groß ist und daß die Achsen, wenn auch vielleicht nicht frei drehbar, doch jedenfalls zahlreiche Orientierungen annehmen können.]

E. Abweichungen vom Curieschen Gesetz. Bei zahlreichen Salzen, besonders aber bei Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff hat sich gezeigt[3]), daß die Temperaturabhängigkeit besser durch eine Formel von der Gestalt

$$\chi = \frac{C}{T + \Delta} \tag{17}$$

dargestellt werden kann, wobei Δ positiv oder negativ sein kann. Nach Weiss[4]) läßt sich dies ableiten, wenn man annimmt, daß für die Orientierungen eines Teilchens nicht nur das äußere Magnetfeld maßgebend ist, sondern daß diese Orientierung dadurch, sei es unterstützt, sei es gehemmt wird, daß auch die umgebenden Teilchen gerichtet sind. Diese Wirkung wird proportional der Magnetisierung angesetzt, da diese ja proportional dem Richteffekt ist, ohne daß diese Wirkung gerade magnetisch sein müßte.

Der Proportionalitätsfaktor sei ν. Dann leitet man (solange die Magnetisierung proportional dem Feld ist) leicht ab[5]):

$$\chi_{\nu} = \frac{C}{T - \Delta}$$

mit

$$\Delta = \frac{C\varrho}{M}\nu.$$

1) So sind bei drei zueinander senkrechten Lagen die Pole im Sättigungsfall auf eine Kalotte konzentriert, die den $2\sqrt{2}$ten Teil der Kugeloberfläche ausmacht.

2) H. Kamerlingh Onnes, Comm. phys. Labor. Leiden 140d (1914); H. R. Woltjer, ebenda 167b (1923); H. R. Woltjer u. H. Kamerlingh Onnes, ebenda 167c (1923).

3) A. Perrier u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. phys. Labor. Leiden 139c.

4) P. Weiss, l. c.

5) Man leitet dies so ab:

Während man bisher die Magnetisierung nach der Gleichung berechnet hat (α Zahlenfaktor, der durch die Richtungsquantelung oder die Kristallstruktur bestimmt ist)

$$\mathfrak{M} = N\alpha \frac{\mathfrak{m}_0^2}{kT}\mathfrak{H}, \tag{18}$$

Die Größe ν ist also ein Maß für diese gegenseitige Einwirkung und tatsächlich ist sie nach den Untersuchungen im Leidener Laboratorium häufig, wenn auch nicht allgemein, desto größer, je näher im Kristall die wirksamen Ionen aneinander sitzen. Ebenso ist sie in den O_2N_2-Gemischen proportional der Sauerstoffkonzentration. Auch in einer Lösung hat Cabrera eine solche Abweichung gefunden.

4. Ferromagnetismus.

Die am längsten bekannte Erscheinung des Magnetismus ist die der permanenten Magnete. Der Ferromagnetismus ist bekanntlich auf verhältnismäßig wenige Substanzen beschränkt, metallisches Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, einige Legierungen, die sogenannten Heusler-Legierungen, dann auch einige Oxyde und Sulfide der Eisengruppe, alles im kristallisierten Zustand. Um ihn zu erklären, hat Weiss angenommen, daß die im Vorhergehenden besprochene gegenseitige Einwirkung, das „innere Feld", sehr stark ist, so stark, daß es unter normalen Umständen beinahe Sättigung hervorruft. Die Rechnung, welche den Verlauf der Magnetisierung als Funktion von äußerem Magnetfeld und Temperatur wiedergibt, bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Als remanente Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur findet man folgende Kurve (Fig. 6). Beim Punkte, dem sogenannten Curieschen Punkt, dessen Temperatur durch

$$T_C = \Delta \quad (21) \qquad \Delta = \frac{N \mathfrak{m}_0^2}{k} a \nu \qquad (20')$$

gegeben ist, verschwindet die permanente Magnetisierung und der Körper wird paramagnetisch. Er gehorcht dann der Formel

$$\chi = \frac{N_L \mathfrak{m}_0^2 a}{k(T-\Delta)}. \qquad (17'')$$

schreiben wir jetzt

$$\mathfrak{M} = N a \frac{\mathfrak{m}_0^2}{kT} (\mathfrak{H} + \nu \mathfrak{M}), \qquad (19)$$

was ergibt

$$\chi_M = \frac{N_L a \mathfrak{m}_0^2}{k} \frac{1}{T-\Delta}. \qquad (17')$$

Für Δ erhält man so:

$$\Delta = \frac{N a \mathfrak{m}_0^2}{k} \nu. \qquad (20)$$

Zum Vergleich mit einer ähnlichen Rechnung, die zu der bekannten Formel $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ für die Molekularpolarisation führt, sei bemerkt, daß man (17') auch so schreiben kann:

$$N a \frac{\mathfrak{m}_0^2}{kT} = \frac{\mu - 1}{\mu + \frac{4\pi}{\nu} - 1}. \qquad (21)$$

O. E. Frivold, Ann. d. Phys. 65, 1, 1921 hat diese Ableitung durch strenge Berechnung höherer Glieder ergänzt.

Unterhalb des Curieschen Punktes dagegen hat auch ohne Feld der Kristall eine permanente Magnetisierung, die am absoluten Nullpunkt den Sättigungswert annimmt und von da an bis zum Curieschen Punkt erst langsam, dann zum Schluß schnell abnimmt. Durch ein äußeres nicht zu starkes Feld wird diese nur wenig geändert. Daß ein gewöhnliches Stück Eisen nicht stets magnetisiert ist, hat nach Weiss seinen Grund darin, daß die Richtung der Magnetisierung in den zahlreichen Kristallkörnern, die das kristallinische Stück zusammensetzen, verschieden (in jedem Korn aber in sich einheitlich) ist. Der Vorgang der Magnetisierung des Eisens als Ganzes besteht dann darin, daß die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen Körner so umgeklappt werden, daß sie möglichst parallel sind.

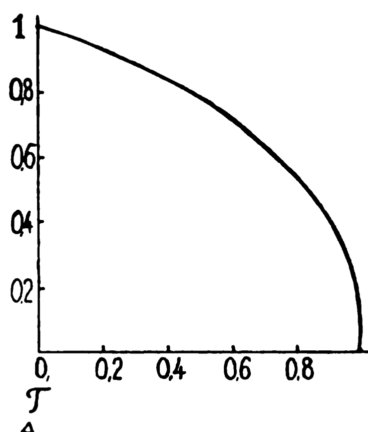


Fig. 6.

Gans[1]) hat die Formel zu verbessern gesucht, indem er berücksichtigt, daß sich jedes Molekül in einem stark schwankenden inneren Feld befindet, von dem nur das Mittel von Langevin berücksichtigt ist. Bei so starken Feldern, daß die Magnetisierung nicht mehr dem erregenden Feld proportional ist, darf man die mittlere Magnetisierung, die durch ein stark schwankendes Feld erregt wird, nicht gleich der durch eine konstante Kraft vom Betrage des Mittelwerts des Feldes erzeugten setzen.

Die Ableitung der Formel für die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur, welche mit der Erfahrung recht gut übereinstimmt, wenn auch gewisse systematische Abweichungen vorhanden sind, ist bei den gegebenen Annahmen einwandfrei. Trotzdem scheint es vielleicht nützlich, das Auftreten des Curieschen Punktes noch etwas durchsichtiger zu machen. Hierzu denken wir uns als verein-

1) R. Gans, Gött. Nachr. 197, 1910; 118, 1911.

fachtes Modell einen Kristall, in welchem die Moleküle nur eine Lage 1 und die ihr entgegengesetzte 2 annehmen können. In einem bestimmten Zustand haben dann N_1-Moleküle die Lage 1, N_2-Moleküle die Lage 2.

Für das Verhalten des Körpers ist dann die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände, die sich durch verschiedene Verteilung der N-Moleküle anf die Lagen 1 (N_1) und 2 (N_2) unterscheiden, maßgebend. Fig. 7 stellt den log dieser Wahrscheinlichkeit als Funktion von $\frac{N_1}{N}$ bei drei verschiedenen Temperaturen dar[1]). Bei der tiefsten Temperatur (Kurve 1) liegen die beiden Maxima am Rande, der überwiegend wahrscheinlichste Zustand ist derjenige fast völliger Magnetisierung, wobei die Richtung derselben natürlich gleichgültig ist (zwei gleiche Maxima). Steigt die Temperatur, so rücken diese gegen die Mitte zu. Es besteht zwar noch Magnetisierung, aber ohne vollständige Sättigung.

Bei noch höherer Temperatur rücken die Maxima näher zur Mitte und es erhebt sich ein neues Maximum in der Mitte[2]) (Kurve 2). Solange es aber niedriger ist als die beiden äußeren Maxima, bleibt der wirkliche Zustand durch diese bestimmt. Es sind nämlich die zahlenmäßigen Unterschiede von sehr hoher Größenordnung.

1) Die Ableitung ergibt sich folgendermaßen: Die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül aus der Lage 1 in Lage 2 umzuklappen, sei $2a(N_1 - N_2)$, die Gesamtenergie des Kristalls also $a(N_1 - N_2)^2$. Dieser Ansatz entspricht der Weissschen Annahme einer Wirkung proportional der Magnetisierung, da diese proportional $N_1 - N_2$ ist. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes ist dann proportional

$$\frac{N_1!\,N_2!}{N!}\,e^{-\frac{a(N_1-N_2)^2}{kT}}, \tag{22}$$

wobei der erste Faktor durch die Zahl der möglichen Vertauschungen, der zweite durch den Boltzmannschen Satz bedingt ist. Der wahrscheinlichste Zustand ist durch das Maximum dieses Ausdrucks gegeben. Nun hat der erste Faktor ein Maximum für $N_1 = N_2$, d. h. in dem Zustand, in dem ebensoviele Moleküle ihren Nordpol nach links wie nach rechts richten. Hier ist also ohne Feld keine Magnetisierung vorhanden, der Körper ist paramagnetisch (Fig. 7a).

Der zweite Faktor hat sein Maximum bei $N_1 = N$, $N_2 = o$ oder $N_1 = o$, $N_2 = N$, d. h. bei Sättigungsmagnetisierung, wobei die Richtung dieser natürlich gleichgültig ist (Fig. 7b). Der Einfluß dieses zweiten Faktors wird desto kleiner, je höher die Temperatur ist. Setzt man nun beide Faktoren zusammen, so ergibt sich folgendes: Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Einfluß der e-Potenz, der überwiegend häufigste Zustand ist derjenige vollständiger Magnetisierung (7c, Kurve 1). Bei steigender Temperatur nimmt der Einfluß dieses Faktors ab, daher rücken die Maxima gegen die Mitte zu; es besteht zwar noch permanente Magnetisierung, aber ohne vollständige Sättigung.

2) Dieses verdankt seinen Ursprung dem ersten (Vertauschungs-)Faktor.

Wenn die Temperatur noch weiter steigt, wird ein Zustand erreicht, in welchem das mittlere Maximum höher wird als die beiden äußeren (Kurve 3). Bei dieser Temperatur wird nun der diesem mittleren Maximum entsprechende

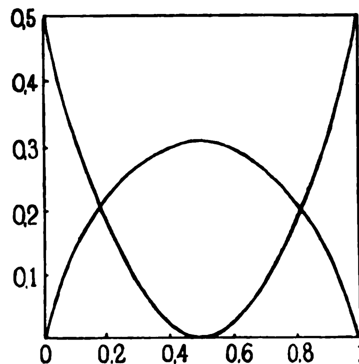


Fig. 7a u. 7b.

Zustand, d. h. der unmagnetische bzw. paramagnetische der wahrscheinlichste und daher der allein auftretende. Hierbei bedeutet eine unmerklich kleine Temperaturänderung schon eine sehr beträchtliche Änderung der Wahrscheinlichkeiten.

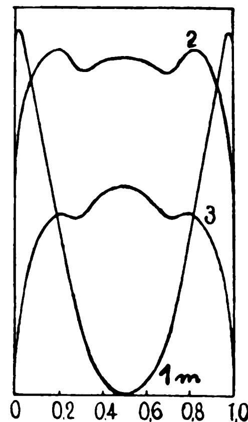


Fig. 7c.

Aus diesen Überlegungen erkennt man, daß ein solcher jäher Übergang vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand tatsächlich möglich ist, ohne daß, wie man früher gemeint hat, eine innere Umwandlung (polymorphe Umwandlung) stattfindet. Tatsächlich hat die Röntgenanalyse gezeigt, daß unter- und oberhalb des Curiepunktes das gleiche Gitter vorliegt.

Es sei noch bemerkt, daß wir hier tatsächlich einen sprunghaften Übergang gefunden haben, während die Langevinsche Formel

keinen gibt (in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei den ferromagnetischen Körpern. Beim Übergang der flüssigen Kristalle in die amorphe Flüssigkeit, wo die gleichen Überlegungen anwendbar sind, ist ein solcher Sprung vorhanden). Das liegt an der Annahme freier Drehbarkeit bei Langevin im Gegensatz zu unserer Annahme von nur zwei möglichen Lagen. [Die wesentlichsten Probleme für die Theorie der ferromagnetischen Körper sind nun:

1. Die Anpassung der Überlegungen an den Zusammenhang mit den kristallographischen Verhältnissen, wie er experimentell von Weiss, Foex uud Kunz[1]) untersucht worden ist.

2. Die Frage nach der Natur des „inneren Feldes", mit der wir uns noch etwas beschäftigen wollen. Daß gegenseitige magnetische Einwirkung viel zu schwach ist, um das gemessene Feld zu liefern, hat schon Weiss[2]) selbst erkannt. Man wird also an irgendwelche elektrische Felder denken, die mit der magnetischen Achse gleichzeitig umklappen. Die Frage ist nun die nach dem Charakter dieser Felder, ob es sich nämlich um Felder handelt, die von elektrischen Dipolen erzeugt werden und daher mit $\frac{1}{r^3}$ abnehmen, wie es dem Ansatz ihrer Wirkung proportional der Magnetisierung entspricht, oder um schneller abnehmende Felder.

Ising[3]) hat nun auf Anregung von Lenz gezeigt, daß wenigstens bei einem eindimensionalen Modell[4]) die Annahme, daß nur Nachbarn aufeinander einwirken, daß also das Feld schnell mit der Entfernung abnimmt, nicht genügt, um permanente Magnetisierung zu geben. Dann hängt nämlich die Energie des Systems nur von der Anzahl der Trennungsstellen zwischen „richtig" und „falsch" liegenden Dipolen ab und nicht von ihrer Lage, so daß es gleichgültig ist, ob nur ein Dipol falsch liegt oder eine ganze Gruppe hintereinander befindlicher. Andererseits bestehen nach Lenz[3]) gegen die Annahme ruhender Dipole deshalb Bedenken, weil die ferromagnetischen Körper alle Elektronenleitfähigkeit haben und die freien Elektronen infolge der starken Felder sich an die Dipole anlagern würden. Hier hat Schottky[5]) auf den zuerst von Landé, Born, Heisenberg und Nordheim[6]) in Kristall- und Molekülbaufragen angenommenen Synchronismus hingewiesen. Wenn wir etwa zwei Wasserstoffatome haben, deren Elektronen in parallelen, auf die Verbindungslinie senkrechten Ebenen synchron und gleichphasig umlaufen, so wirken diese beiden infolge ihres Synchronismus als Dipole aufeinander ein, während bei ungleichen Umlaufszeiten das Dipolglied des Potentials herausgemittelt würde und nur ein Quadrupolglied übrig bliebe. Solche umlaufenden Dipole werden durch den Lenzschen Leitfähigkeitseinwand nicht betroffen. Allerdings ergibt das einfachste Modell mit synchronen Kreisbahnen in parallelen Ebenen und kubischer Anordnung der Atommittelpunkte als wahrscheinlichste Anordnung eine solche mit abwechselnden Umlaufsrichtungen, d. h. ein negatives inneres Feld. Dies bedeutet, daß in Formel 17' Δ negativ wird. Solche Anordnungen können daher das bei zahlreichen paramagnetischen Substanzen vorhandene negative innere Feld als Dipolfeld verständlich machen. Tatsächlich nimmt bei den schon erwähnten Gemischen von flüssigem Stickstoff und Sauerstoff Δ proportional der Sauerstoffkonzentration ab, wie man es bei Dipolfeldern erwarten sollte. Andererseits hat in einem ferromagnetischen Fall Weiss[1]) eine stärkere Abnahme mit der Konzentration plausibel gemacht. So ist die Frage nach der Natur des inneren Feldes in ferromagnetischen Körpern noch offen.

In dem vorliegenden Vortrag sind eine Reihe wichtiger Fragen nicht besprochen worden, die hier noch kurz angeführt seien.

1. Der Zusammenhang zwischen der Kristallsymmetrie und den magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Körper nach Weiss.

2. Die Erscheinungen der Hysterese und ihre Natur, ferner der Barkhauseneffekt.

3. Die „reversible Permeabilität" (Gans).

4. Die Tatsache, daß bei ganz schnell wechselnden Feldern (Wellen von ∾ 10 cm Wellenlänge) die Magnetisierung ferromagnetischer Körper dem Feld nicht mehr folgt („magnetisches Spektrum", Arkadiew, Gans und Loyarte).

5. Der Zusammenhang zwischen mechanischen Effekten und der Magnetisierung d. h. Magnetisierung durch Rotation (Barnett) und Änderung des mechanischen Drehimpulses bei Änderung der Magnetisierung (Einstein-de Haas u. a.).]

1) P. Weiss, Journ. de phys. 4, 469, 828, 1905; P. Weiss u. J. Kunz, ebenda S. 847; V. Quittner, Ann. d. Phys. 30, 289, 1909; M. Ziegler, Diss. Zürich 1915; K. Beck, Diss. Zürich 1918; weitere Literatur bei J. Kunz, Bull. Nat. Res. Comm. 3 Nr. 18, 1922, S. 184.

2) P. Weiss, Ann. de phys. 1, 161, 1914.

3) E. Ising, Zeitschr. f. Phys. 31, 253, 1925.

4) Es wäre wichtig, das Resultat im dreidimensionalen Fall nachzuprüfen.

5) W. Schottky, Physik. Zeitschr. 23, 448, 1922.

6) A. Landé, Zeitsch. f. Phys. 4, 410, 1921; M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 14, 44, 1923; L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. 19, 69, 1923.

1) P. Weiss, Ann. de phys. 1, 161, 1914.

Die experimentellen Grundlagen des Zeemaneffekts.

Von E. Back.

An dem außerordentlichen Aufschwung, welchen in den letzten Jahren die Spektroskopie genommen hat, kommt dem engeren Gebiet des Zeemaneffekts wesentlicher Anteil zu. Ein Rückblick auf den Entwicklungsgang dieses Forschungszweiges läßt dies leicht erkennen. Als Grenzlinie zwischen dem älteren und dem neuen Stande der Erkenntnis hebt sich das Eindringen der Quantentheorie deutlich hervor.

Im Jahre 1845 machte Faraday die Entdeckung, daß der Polarisationszustand eines linear polarisierten Lichtbündels, welches ein durchsichtiges Medium durchläuft, sich ändert, wenn in dem Medium ein magnetisches Kraftfeld erzeugt wird. Er sah in dieser von ihm eingehend studierten Erscheinung einen Hinweis, daß „alle Naturkräfte, in so verschiedenen Formen sie sich auch offenbaren mögen, eine gemeinsame Wurzel haben" und war überzeugt, daß die in der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Magnetfelde sich ankündigende Verwandtschaft von Licht und Magnetismus noch deutlicher hervortreten müsse, wenn nicht der Lichtweg sondern die Lichtquelle der Magnetisierung unterworfen wird. Daß an den auf solche Weise gleichsam „magnetisierten" Spektrallinien eine Veränderung erkennbar sein müsse, war ihm gewiß.

Der Verwirklichung dieses Gedankens galt noch die letzte experimentelle Arbeit Faradays aus dem Jahre 1862: eine *Na*-Flamme war zwischen die Pole eines starken Elektromagneten gesetzt, ihr Spektrum wurde mit einem Steinheilschen Prismenapparat beobachtet; indessen gelang es nicht, irgendeine vom Magnetfeld hervorgebrachte Änderung der Spektrallinien, sei es bezüglich ihrer Lage oder ihres Aussehens oder des Polarisationszustandes, festzustellen. Dennoch sind diese Versuche von bleibender Bedeutung, denn sowohl der Grundgedanke wie die experimentelle Durchführung sind von der späteren Zeit unverändert übernommen und dank der vollkommeneren Hilfsmittel zu einem Erfolg geführt worden, der die ursprünglichen Erwartungen weit hinter sich ließ.

Zwischen den Arbeiten Faradays und der Entdeckung Zeemans im Jahre 1896 liegt eine Reihe tastender Versuche, unter denen die Beobachtungen des Belgiers Fiévez (1885/86) dem wahren Sachverhalt am nächsten kamen. Er glaubte im Flammenspektrum der Alkalien und des *Tl* eine Linienverbreiterung im Magnetfeld feststellen zu können, doch ließen störende Nebenwirkungen des Feldes, wie Intensitätsänderungen der Flamme und Auftreten von Selbstumkehr, das Phänomen nicht zweifelsfrei erkennen.

Dessen Entdeckung glückte erst Zeeman (1896). Zwar enthüllte sich die Erscheinung nicht sofort in allen Einzelheiten, aber doch fiel schon von den ersten Versuchen Zeemans soviel Licht auf die bisherigen Vorstellungen über den Strahlungsvorgang, die Konstitution des Atoms und damit auf die eben erst von Lorentz begründete Elektronentheorie, daß das Studium des Zeemaneffekts sofort allgemein aufgenommen wurde. Das Literaturverzeichnis des der Entdeckung folgenden Jahres (1897) weist schon über 30 Spezialarbeiten auf, das von 1898 über 40 und von da an stieg die jährliche Zahl immer rascher an[1].

Zeeman benützte bei seinen ersten erfolgreichen Versuchen die Faradaysche Anordnung einer *Na*-Flamme im Feld eines Elektromagneten, nur war der Prismenapparat durch ein Rowlandsches Gitter von 3 m Radius ersetzt. Die Beobachtung ergab zunächst zweifelsfrei eine Verbreiterung der *D*-Linien, und zwar sowohl dann, wenn die Beobachtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien erfolgte (Transversaleffekt), wie auch, wenn sie durch die durchbohrten Polschuhe hindurch parallel den magnetischen Kraftlinien stattfand (Longitudinaleffekt). Aber entscheidender war, daß der Schwingungszustand des Lichtes im magnetischen Feld eine grundsätzliche Änderung aufwies: während das Licht der Flamme ohne Magnetfeld unpolarisiert ist, zeigte sich jedesmal beim Einschalten des Feldes an den Rändern der beiden verbreiterten *D*-Linien vollkommene Polarisation und zwar im Transversaleffekt lineare Polarisation beider Ränder (Schwingungsrichtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien), im Longitudinaleffekt zirkulare Polarisation (an dem langwelligen Rand dem Umlaufssinn des felderregenden Stroms entgegengesetzt, am kurzwelligen ihm gleichgerichtet). Diese Feststellung war zu ihrer Zeit für die Lorentzsche Elektronentheorie von höchster Bedeutung: noch hatte das Elektron nicht den bestimmten Begriffsinhalt, der ihm heute beigelegt wird, das Vorzeichen seiner Ladung war unbestimmt. Aus dem Drehsinn der zirkularpolarisierten Linienränder in Zeemans Beobachtung – bezogen auf den Umlaufsinn des felderregenden Stromes im Elektromagneten – folgte eindeutig, daß die in der Flamme

1) Einen umfassenden historischen und systematischen Überblick über das ganze Forschungsgebiet (nach dem Stande von 1913), gibt das klassische Buch Zeemans: „Magnetooptische Untersuchungen". Leipzig 1913.

schwingenden Elektronen negative Ladung haben, ein Ergebnis, das mit dem aus Kathodenstrahlenablenkungsversuchen im elektrischen und magnetischen Felde gewonnenen übereinstimmte. Lorentz gab zu Zeemans ersten Beobachtungen sofort eine einfache Theorie: Die eine bestimmte ausgestrahlte Frequenz erzeugende Schwingung des quasielastisch an seine Ruhelage gebunden gedachten Elektrons läßt sich in eine Bewegung parallel zu den magnetischen Kraftlinien und in zwei zirkulare von entgegengesetztem Umlaufsinn in einer Ebene senkrecht zu den Kraftlinien zerlegen. Die erste Bewegung wird vom Magnetfeld nicht beeinflußt und liefert im Transversaleffekt eine Komponente am Ort der nicht magnetisierten Spektrallinie (sog. Nullage), im Longitudinaleffekt dagegen wird diese Schwingung nicht sichtbar, es fehlt also hier die Komponente der Nullage. Von den beiden zirkularen Bewegungen wird die eine durch das Magnetfeld beschleunigt, die andere um ebensoviel verzögert, sie ergeben also zwei Komponenten, die gegen die Nullage nach kürzeren bzw. längeren Wellen um den gleichen Betrag $\delta\lambda$ verschoben sind und im Transversaleffekt lineare Polarisation senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien, im Longitudinaleffekt rechts — bzw. links — zirkulare Polarisation zeigen. Lorentzs Theorie sagte also als „magnetischen Typus" einer Spektrallinie im magnetischen Feld Auflösung in ein Triplett voraus mit senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Außenkomponenten und parallel schwingender Mittelkomponente im Transversaleffekt; ein magnetisches Dublett mit entgegen gesetzt zirkularschwingenden Komponenten im Longitudinaleffekt. Für die Verschiebung der äußeren Komponenten gegen die Nullage, die „Aufspaltungsgröße", folgt nach dem Ansatz von Lorentz aus der Gleichgewichtsbedingung für das quasielastisch gebunden schwingende Elektron und der die Elektronenbewegung beschleunigenden bzw. verzögernden Magnetkraft:

$$\delta\nu = \frac{\delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c} \cdot \mathfrak{H} \tag{1}$$

oder, wenn man die Konstanten zusammenfaßt und setzt:

$$a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c},$$

so erhält man als die spezifische Aufspaltung:

$$\frac{\delta\nu}{\mathfrak{H}} = \frac{\delta\lambda}{\lambda^2 \mathfrak{H}} = a, \tag{1a}$$

e/m ist die spezifische Ladung des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und $\mathfrak{H}$ das magnetische Feld; a hat (nach neueren Bestimmungen) den Zahlenwert $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ Gauß$^{-1}$ cm^{-1}.

Diese von Lorentz aus Zeemans ersten Beobachtungen gezogenen Folgerungen schienen Faradays Frage nach der Veränderung der Spektrallinien im Magnetfeld vollständig zu beantworten; in der Tat waren Zeemans Beobachtungen mit der viel weitergehenden theoretischen Aussage dann in Einklang, wenn man die verbreiterten D-Linien mit ihren polarisierten Rändern als ein noch nicht völlig aufgelöstes magnetisches Triplett ansah. Beziehung (1) wies zugleich einen ganz neuen Weg, durch gleichzeitige Messung der „Linienaufspaltung" $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ und des angewandten Magnetfeldes die Konstante e/m zu bestimmen[1]). Die von Zeeman geschätzte Größe der magnetischen Linienverbreiterung ergab für e/m die Größenordnung 10^{-7} EME gr^{-1}, was ebenfalls mit den Messungen an abgelenkten Kathodenstrahlen befriedigend übereinstimmte.

Das nächste Ziel Zeemans war, durch Verbesserung der experimentellen Methode das theoretisch vorausgesagte magnetische Triplett wirklich zu beobachten. Dies gelang schon im nächsten Jahr (1897) an der Cd-Linie 4678 AE (Bild 4 der Tafel der Vergrößerungen). Damit schien die Theorie nunmehr voll bestätigt; aber wieder ein Jahr später fand Zeeman, daß der Triplettypus durchaus nicht der einzig vorkommende ist, sondern daß sogar in einunddemselben Spektrum — es war das des Zn — die Zerlegungsbilder verschiedener Linien völlig von einander abweichen (Bild 5 und 6). Wenig später beobachtete Cornu mit verbesserten Mitteln und fast gleichzeitig mit ihm Zeeman die völlige Aufspaltung der D-Linien und fand für jede der beiden einen besonderen, sowohl von dem Lorentz-Triplett, als auch von den Zn-Linien Zeemans verschiedenen Zerlegungstypus. Nach den Grundannahmen von Lorentz war daraus zu schließen, daß entweder die Größe e/m nicht konstant sei, oder daß die Elektronen im Atom nicht frei um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Durch die letztere Annahme gelang es Lorentz, die Theorie den abweichenden Beobachtungen anzupassen. Die komplizierten und bis dahin ausschließlich beobachteten Zerlegungstypen be-

1) Diese Methode, welche gegenwärtig zu den genauesten e/m-Bestimmungen rechnet, — die sog. Absolut-Bestimmung des Zeemaneffekts — hat überdies die Bedeutung, daß eine einmal exakt durchgeführte Absolutbestimmung weniger Zeemantypen ein Mittel liefert, nach Gleichung (1) die magnetische Feldstärke in einer Spektralaufnahme mit einer Genauigkeit von $\pm 1\,^0/_{00}$ zu ermitteln; man hat dazu nur für das Vorhandensein wenigstens eines der absolut gemessenen Zeemantypen in der Lichtquelle zu sorgen.

zeichnete man als anomale im Gegensatz zu der von Lorentzs ursprünglicher Theorie vorausgesagten durch Gleichung (1) definierten normalen Aufspaltung (sog. Lorentz-Triplett).

In rascher Folge wurde nun das Beobachtungsmaterial[1]) vermehrt mit dem Ergebnis, daß die Existenz normaler Tripletts sich nicht nachweisen ließ, anomale Typen dagegen in reicher Mannigfaltigkeit in den verschiedensten Spektren festgestellt wurden.

Damit klaffte ein offener Widerspruch zwischen Theorie und Experiment. Jene sagte einen allgemeingültigen einfachen Aufspaltungstypus, das normale Triplett, voraus, dieses stellte ausnahmslos das alleinige Vorkommen abweichender anomaler Typen fest.

Jedoch zeigte sich alsbald, daß in der Mannigfaltigkeit der anomalen Typen eine durchgehende Gesetzmäßigkeit herrsche. Darauf wies eine von Preston (1899) zwar nur aus beschränktem Beobachtungsmaterial erschlossene, aber allgemein ausgesprochene Regel („Prestonsche Regel") deutlich hin, wonach zwischen der Serienordnung der Spektrallinien und dem Zeemantypus ein genauer Zusammenhang derart besteht, daß:

1. in einundderselben Linienserie alle Glieder gleichen Zeemantypus haben,

2. homologe Linien verschiedener Spektra denselben Zeemantypus besitzen.

Preston erkannte, daß diese Regel auf eine universelle vom Atombau eines bestimmten Elements unabhängige Eigenschaft hinweise. Aus diesem Grunde kommt ihr hervorragendes praktisches Interesse als allgemeines Klassifikationsprinzip der Spektroskopie zu, denn weil nach der Prestonschen Regel „die Ordnung des allgemeinen Serienschemas zugleich die Ordnung der anomalen Zeemantypen darstellt" (Paschen 1912), läßt sich die Einordnung noch nicht klassifizierter Linien in das Serienschema auf Grund ihrer Zeemantypen zweifelsfrei ausführen. Eine breite und sichere Grundlage erhielt die Entdeckung Prestons insbesondere durch die Arbeiten von Runge und Paschen über die Spektra des *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, *Cu* und *Tl* (1902).

1) Unter den Arbeiten dieser Frühzeit ragen neben denen Zeemans besonders die von Preston und Michelson hervor. Preston fand, daß gewisse anomale Typen den Spektren des *Mg*, *Cd*, *Zn* gemeinsam sind und sich innerhalb dieser Spektren wiederholen. Michelson konnte mit Hilfe seines Interferentialrefraktors und besonders mit dem von ihm für diese Untersuchungen eigens erdachten Stufengitter nachweisen, daß viele für gewöhnlich als magnetische Tripletts erscheinende Typen bei hoher Auflösungskraft des Spektralapparates und hinreichend geringer Linienbreite eine feinere Struktur ihrer Komponenten zeigen.

Das Rätsel der anomalen Typen war mit der Prestonschen Entdeckung freilich nicht gelöst. Einen bedeutsamen Schritt in dieser Richtung, der zugleich die bis dahin noch ganz unbestätigte ursprüngliche Lorentzsche Theorie in helles Licht setzte, knüpft sich an den Namen Runges („Rungesche Regel" 1907). Er fand — ausgehend von den Messungen der Zeemantypen von *Ne* durch Lohmann —, daß viele der bis dahin bekannten anomalen Zeemantypen hinsichtlich ihrer Aufspaltungsgröße (d. i. dem Komponentenabstand von der Nullage) in einer einfachen Beziehung zu dem durch Gleichung (1) bestimmten Lorentz-Triplett stehen, wenn man die Komponentenabstände in der Skala der Schwingungszahlen mißt. So sind beispielsweise, wenn die spezifische Aufspaltung des normalen Tripletts in Schwingungszahlen mit a bezeichnet wird [Gl. (1a)], die Zeemantypen der D-Linien dargestellt durch den Ausdruck:

$$D_1 = \frac{(2)\,4}{3} \cdot a$$

$$D_2 = \frac{(1)\,\bar{3}\,5}{3} \cdot a\;{}^{1)}$$

d. h. die Komponentenlage ist in einfacher Weise mit der Komponentenlage des normalen Tripletts, welche in gleicher Schreibweise durch den Ausdruck $\frac{(0)\,1}{1} \cdot a$ dargestellt wird, durch einen für jeden anomalen Typus charakteristischen „Rungeschen Zähler" und einen „Rungeschen Nenner" verknüpft; für die D-Linien (Bild 2) ist der Nenner 3, für die obengenannten *Cd* und *Zn*-Linien (Bild 4, 5, 6) ist er 2.

Lag in dieser einfachen Verknüpfung der anomalen Aufspaltung mit der normalen schon ein überzeugender Hinweis, daß die ursprüngliche Lorentzsche Theorie trotz der offenbar zu großen Einfachheit ihrer Grundannahmen dennoch in wesentlichen Zügen das Richtige getroffen hatte, so erfuhr sie — 12 Jahre nach ihrer Schöpfung — eine unmittelbare volle Bestätigung durch die Auffindung von quantitativ und qualitativ exakt der Theorie entsprechenden Lorentz-Tripletts in mehreren wohlbekannten Spektren[2]) (Bild 1). Es waren dies Spektrallinien, die zur Klasse der „einfachen Linien" (Singuletts)

1) Eingeklammerte Ziffern bedeuten parallel zur Feldrichtung, nicht eingeklammerte senkrecht zu ihr schwingende Komponenten. Die Überstreichung einzelner Ziffern soll die Komponente größter Intensität hervorheben.

2) *He*: W. Lohmann (1908)
Zn I *NS* 6362 AE, *Cd* „ „ 6439 „ } T. Royds (1909)
Hg 4916; 4108; 4347 AE, *Mg* 5528; 4703 } F. Paschen (1909).

gehören. Paschen machte (1912) darauf aufmerksam, daß anomale Typen ausnahmslos solchen Linien (Termkombinationen) zukommen, in denen wenigstens einer der kombinierenden Terme Multiplizität[1]) besitzt und wies auf die Bedeutung des Kombinationsprinzips für das Verständnis der anomalen Typen hin. Gerade dieser Zusammenhang kommt in der 10 Jahre später durchgeführten Quantentheorie des Zeemaneffekts der anomalen Typen aufs schärfste zum Ausdruck.

Bis 1913 waren im wesentlichen die Typen der Haupt- und zweiten Nebenserie der Singuletts, Dubletts und Tripletts sichergestellt und durchgehend im Einklang mit der Rungeschen Regel befunden, nicht aber die der ersten Nebenserie. Es hatte den Anschein, als ob für diese ein rationaler Rungescher Nenner (= kleine ganze Zahl) nicht besteht und überdies bei homologen Linien das spezifische Aufspaltungsbild nicht identisch sei, so daß hier die Rungesche und die Prestonsche Regel versagen. Der Grund dieser scheinbaren Unstimmigkeit lag indessen lediglich darin, daß die wahren Typenformen lange Zeit nicht erkannt waren. Die experimentelle Schwierigkeit, sie rein zu erzeugen, ist größer, weil die Struktur dieser Typen komplizierter und der Komponentenabstand viel enger ist. Die Analyse dieser Typen glückte erst später durch Verfeinerung der Lichtquellen, (Verfasser 1913, 1923).

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der experimentell sichergestellten Typen der Haupt-, ersten und zweiten Nebenserie der Singuletts, Dubletts und Tripletts[2]) und damit zugleich ein eindrückliches Beispiel für die Rungesche Regel.

Ein neuer Abschnitt beginnt für die Zeemaneffektforschung mit der Anwendung der Quantentheorie auf dieses Gebiet[3]). Die quantentheoretische Behandlung des normalen Zeemaneffekts (1916—1918) knüpft sich an die Namen von Debye, Sommerfeld, Rubinowicz und Bohr.

Nach der Bohr'schen Theorie wird eine Spektrallinie der Frequenz ν ausgesandt, wenn das äußere Elektron im Atomverband von einer quantentheoretisch zulässigen Bahn von bestimmtem Energieinhalt nach einer solchen niedereren Energieinhalts übergeht. Ist W der gesamte

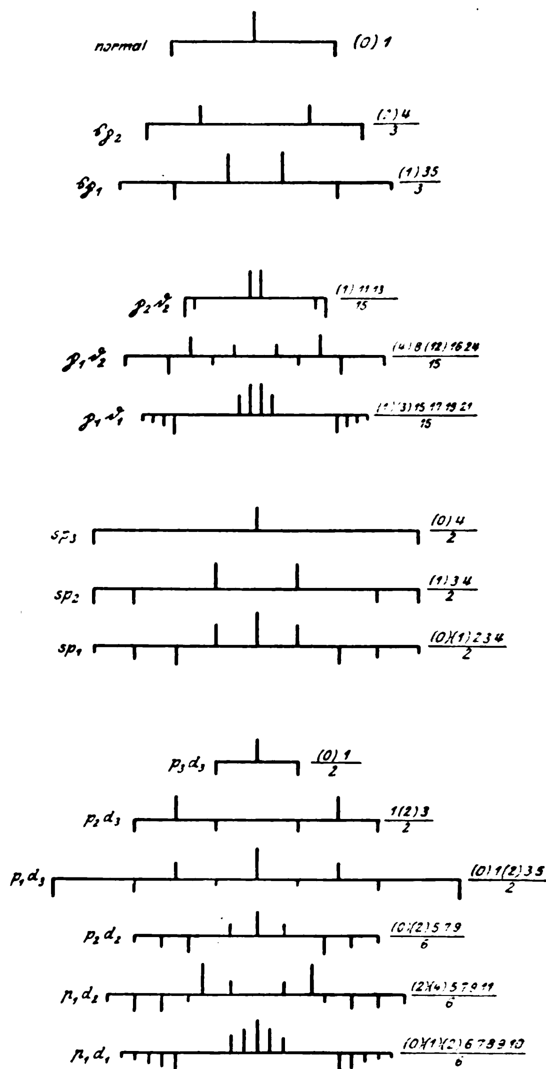


Fig. 1.
Die Typen der II und I Nebenserie der Singuletts, Dubletts und Tripletts.

links: Termkombination, rechts: spezifische Aufspaltung in Bruchteilen vom a (Rungescher Zähler und Nenner).
Senkrechte Striche über den horizontalen Linien: parallel zur Feldrichtung schwingende Komponenten.
Senkrechte Striche unter den horizontalen Linien: senkrecht zur Feldrichtung schwingende Komponenten.
Die senkrechten Strichlängen deuten die relativen Intensitäten der Komponenten an.

Energieinhalt des Atoms in einem quantentheoretisch möglichen Zustand, so ist $-W/h$ nach der Bohrschen Theorie der zugehörige Spektralterm (h = Plancksches Wirkungsquantum). Beim Übergang aus dem Anfangszustand a in

1) In der Ritz-Paschenschen Serienbezeichnung „einen Index führt", ist der damaligem Sprachgebrauch entsprechende Wortlaut der Bemerkung.

2) Fig. 1 ist entnommen aus „Back-Landé, Zeemaneffekt". Springer, Berlin, 1925. In dieser Figur ist noch die alte (Paschensche) Indexbezeichnung, nicht die Sommerfeldsche (Index = innere Quantenzahl) angewendet. Lediglich aus diesem Grunde ist die alte Indizierung auch im folgenden beibehalten.

3) Die folgende Darstellung schließt sich an A. Landé a. a. O. an, auch sind die Figuren von dort entnommen.

den Endzustand e wird die Energie $W_a - W_e$ als monochromatische Strahlung der Frequenz

$$\nu = \frac{W_a}{h} - \frac{W_e}{h} \qquad (2)$$

ausgesandt.

Wirkt während des ganzen Vorgangs unverändert ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$, so ist die Energie des Anfangs- und Endzustands um ΔW_a bzw. ΔW_e, die ausgesandte Schwingungszahl ν um

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_a}{h} - \frac{\Delta W_e}{h} \qquad (3)$$

geändert.

$\Delta\nu$ ist die Zeemanverschiebung. Zu ihrer Berechnung ist der magnetische Zusatzterm $\frac{\Delta W}{h}$ zu bestimmen. Den Weg dazu gibt die klassische Theorie des Zeemaneffekts. Die Wirkung des Magnetfeldes auf die zunächst feldlos gedachten, zu der Feldrichtung beliebig orientierten Elektronenbahnen besteht darin, daß das Bahngebilde (von dem mechanischen Drehimpuls J) eine gleichförmige Drehung um die Feldrichtung als Achse (Präzession) ausführt mit der Umlaufszahl

$$o = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c} \cdot \mathfrak{H} \qquad (4)$$

(Larmorscher Satz). [(4) ist gleichbedeutend mit (1); nach der klassischen Theorie werden die Elektronenbewegungen unmittelbar als elektromagnetische Wellen auf den Raum übertragen, die Larmorfrequenz o ist also dort zugleich die Zeemanverschiebung].

Die Larmorsche Zusatzbewegung ist verbunden mit einer Vermehrung der kinetischen Energie ΔW des Systems, die gegeben ist durch

$$\Delta W = 2\pi o J \cos(J\mathfrak{H}) = 2\pi o M \qquad (5)$$

(M ist die Projektion von J auf die Feldrichtung, die äquatoriale Impulskomponente). Hiernach ergibt sich die Zeemanverschiebung (3) zu

$$\Delta\nu = 2\pi o \left(\frac{M_a}{h} - \frac{M_e}{h}\right). \qquad (6)$$

Nun sind nach der Quantentheorie J und M eingeschränkt durch die Quantenbedingungen

$$\left.\begin{aligned} 2\pi J &= jh \\ 2\pi M &= mh. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Aus (7) folgt: $\frac{J}{M} = \frac{j}{m}$

und mittels (5): $m \leqq j$,

j (Quantenzahl des Drehimpulses, Sommerfelds innere Quantenzahl) und m (äquatoriale Quantenzahl) sind ganze Zahlen. Mittels (7) geht (3) bzw. (6) über in

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_a}{h} - \frac{\Delta W_e}{h} = o(m_a - m_e). \qquad (8)$$

In o ist nach (4) die Feldstärke enthalten, h hat sich in (8) herausgehoben (nach einer Bemerkung von Sommerfeld ist hier „die Quantentheorie latent geworden,“ weswegen für den normalen Zeemaneffekt auch die klassische Theorie zum Ziele führen konnte).

Die Zahlen m_a und m_e sind verschiedener Werte fähig:

$$m = \pm m_{\max} = \pm(m_{\max} - 1) \ldots . \qquad (9)$$

überdies kann m im Anfangs- und Endzustand verschiedene Werte haben. Tabelle 1 gibt ein Beispiel für $j_a = 3$ und $j_e = 2$.

Tabelle 1.

m	-3	-2	-1	0	1	2	3
$\frac{\Delta W_a}{h o}$	-3	-2	-1	0	1	2	3
$\frac{\Delta W_e}{h o}$		-2	-1	0	1	2	

Nach (8) wird $\Delta\nu$ erhalten durch Subtraktion irgendeines Gliedes aus Zeile 2 von einem Glied aus Zeile 1. Von diesen Differenzbildungen sind nach Bohr und Rubinowicz quantentheoretisch nur zulässig die durch Pfeile verbundenen, bei denen sich m um 0 oder ± 1 ändert, wobei der Übergang $m \to m$ eine π-Komponente, der Übergang $m \to m \pm 1$ eine zirkular um die Feldrichtung schwingende Komponente (σ-Komp.) ergibt. Ein Bild der magnetisch verschobenen Termniveaus und der quantentheoretisch möglichen Stellungen des Drehimpulsvektors gibt Fig. 2.

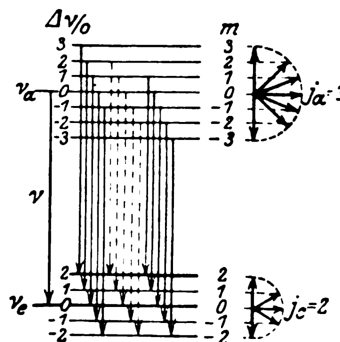


Fig. 2.

Für die Theorie des normalen Zeemaneffekts ist es charakteristisch, daß in Tabelle 1 alle 5 senkrechten Pfeile dieselbe π-Kompo-

nente in der Nullage ($\Delta\nu = 0$), alle rechtsgerichteten dieselbe σ-Komponente $+1$, alle linksgerichteten dieselbe σ-Komponente -1 ergeben. Beim anomalen Zeemaneffekt dagegen findet ein Zusammenfallen von Komponenten verschiedenen Ursprungs nicht mehr statt, an die Stelle des Triplettypus tritt dann ein komponentenreicherer.

Die Theorie des anomalen Zeemaneffekts knüpft sich besonders an den Namen Landés. Vor ihm tat den ersten Schritt van Lohuizen (1919), indem er die Verschiebung der π- und σ-Komponenten eines anomalen Typus als Differenz zweier verschobener Terme auffaßte. Sommerfeld (1920) erkannte, daß der Rungesche Nenner des anomalen Zeemantypus gleich dem Hauptnenner der beiden kombinierenden Termaufspaltungsbrüche ist („magnetooptischer Zerlegungssatz"). Verf. (1921) gab eine Regel an, nach der die Anzahl der Zeemankomponenten für beliebige Termkombinationen berechnet werden kann. Aber erst Landé (1921) gelang die Termanalyse der anomalen Zeemantypen. Als Beispiel einer solchen sei die Kombination $p_2 d_2$ der Tripletts (Fig. 1 Nr. 3 von unten) gewählt, die den beobachteten Typus $\pm\frac{(0)\,(2)\,5\,7\,9}{6}$ besitzt. Man bildet eine der Tabelle 1 analoge und trägt für die magnetischen Zusatzterme $\frac{\Delta W}{h\cdot o}$ solche Brüche ein, daß die Differenzbildung (Pfeile in Tab. 2) den vorgebenen Typus liefert (Tab. 2):

Tabelle 2.

m	-2	-1	0	1	2
$\frac{\Delta W}{ho}$ von p_2		-3/2	0	3/2	
$\frac{\Delta W}{ho}$ von d_2	14/6	7/6	0	7/6	14/4
Zeemantypus	-9/6 -7/6	-5/6 (2/6)	0	(2/6) 5/6 7/6	9/6

Es zeigt sich, daß die gesuchten Termaufspaltungsgrößen $\frac{\Delta W}{ho}$ für p_2 bzw. d_2 sich darstellen als Produkt der äquatorialen Quantenzahlen m mit einem „Aufspaltungsfaktor" g, der für $p_2 = {}^3/_2$, für $d_2 = {}^7/_6$ ist. In gleicher Weise läßt sich die Termanalyse für alle Zeemantypen der Fig. 1 durchführen, man erhält im allgemeinen dann für jeden Term ein anderes, für ihn charakteristisches g. Auf solche Weise gelang es Landé nicht nur aus den beobachteten Zeemantypen der Fig. 1 das System der g-Werte der dort enthaltenen Termarten abzuleiten, sondern auch unter Benützung der empirisch bestimmten Zeemaneffekte des Cr (Gieseler 1922) und Mn (Verfasser 1923) zu zeigen, daß die Dublett- und Tripletterme der Fig. 1 zu einer großen Klasse von „Multiplettermen" gehören, deren Struktur und magnetische Aufspaltung von einem einheitlichen Gesetz beherrscht wird. Jeder Term ist in dieser Klasse durch seine „Multiplizität" r ($r = 1$ für Singulett-, $r = 2$ für Dublett-, $r = 3$ für Tripletterme usf.), seine „azimutale Quantenzahl" k ($k = 1$ für s-, $k = 2$ für p-, $k = 3$ für d-Terme u. s. f.) und seine „innere Quantenzahl" j ($= m_{max}$) eindeutig bestimmt. Die schönste Frucht der Landéschen Untersuchungen ist nun die Entdeckung, daß der Termaufspaltungsfaktor g jedes beliebigen Termes durch eine einfache Formel, die „Landésche g-Formel" gegeben ist, in die nur die Größen r, k und j eingehen. Ein Beispiel für die Termanalyse von Multiplettlinien und die empirische Bestätigung der g-Formel ist in der Erläuterung zu Bild 7 gegeben.

Die g-Formel beherrscht die Termaufspaltungen und damit die Zeemantypen aller Termkombinationen bis zu beliebig hoher Multiplizität; sie ermöglicht, die magnetischen Momente der Atome (Magnetonenzahl μ) in jedem Termzustand anzugeben [$\mu = g \cdot j$] und enthält die Prestonsche und die Rungesche Regel in einer vertieften Bedeutung in sich [$\frac{\mu}{j} = g$ ist von der Hauptquantenzahl n und der Atomnummer Z unabhängig (Prestonsche Regel), $\frac{\mu}{j} = g$ ist rational (Rungesche Regel)]. Die allgemeine Bedeutung der g-Formel liegt darin, daß sie eine umfassende Kenntnis der magnetischen Eigenschaften der Spektralterme verschafft, ohne die ein tieferes Verständnis der spektroskopischen Gesetze und ihre atomtheoretische Deutung nicht möglich ist. Nicht geringer ist der praktische Wert der g-Formel als Führer durch das Wirrsal der verwickelten Spektren insbesondere in der zweiten Hälfte des periodischen Systems; es ist überraschend, wie schnell deren Ordnung seit der Analysierbarkeit durch die Termdarstellung des Zeemaneffekts und der damit zusammenhängenden Auffindung des allgemeinen Multiplettstrukturschemas fortschreitet.

Die streng erfüllten Gesetzmäßigkeiten, welche von der g-Formel umfaßt werden, erstrecken sich allerdings nicht auf alle Multiplettsysteme, es kommen auch anders geartete vor (z. B. Ne, Sn, Pb), die, nach Ausweis der beobachteten Zeemaneffekte, das rationale Struktur- und Aufspaltungsgesetz nicht befolgen. Nach neueren Anschauungen bilden sie Übergänge zwischen zwei verschiedenen Klassen von rationaler

Termaufspaltung, was in jüngster Zeit besonders durch Untersuchungen von Pauli, Landé, Heisenberg, Russell und Saunders, Goudsmit, Hund aufgeklärt worden ist. Die empirische Feststellung des Zeemaneffekts ist bei diesen Spektren noch in den Anfängen. Die Theorie sieht irrationale g-Werte voraus, die mit wachsender Hauptquantenzahl n rationalen Grenzwerten zustreben, also ein Versagen der Rungeschen und der Prestonschen Regel.

Die bisher behandelten Gesetze des anomalen Zeemaneffekts gelten mit einer gewissen Einschränkung, der nämlich, daß eine obere Grenze der Feldstärke nicht überschritten wird. Jenseits dieser treten mit wachsender Feldstärke in zunehmendem Maße Symmetriestörungen an den zu einem Multiplett zusammengehörigen anomalen Typen auf, die den Anschein teils einer Abstoßung, teils eines Zusammenwachsens gewisser Komponentengruppen erwecken, und schließlich wird bei sehr starken Feldern[1]) asymptotisch ein Zustand erreicht, in dem von der ursprünglichen Gruppe anomaler Typen nur ein normales Zeemantriplett übriggeblieben ist, als wenn nicht eine Liniengruppe, sondern ein einzelnes Singulett magnetisch zerlegt wäre (Paschen-Back-Effekt). Die einzelnen Stadien eines solchen Übergangs sind von Paschen und Back (1912/13) an dem engen Sauerstofftriplett 3947 ÅE und dem *Na*-Dublett 2852, besonders eingehend von Kent (1914) an den engen Doppellinien des *Li* (Bild 3) studiert worden.

Für die magnetische Verwandlung eines Dubletts (ps-Kombination) hat Voigt (1913) eine mit der Erfahrung gut übereinstimmende Theorie gegeben, die von Sommerfeld (1914) vereinfacht und später (1922) quantentheoretisch umgeformt worden ist. Nach quantentheoretischer Auffassung besteht der Verwandlungsvorgang darin, daß die ursprünglich anomalen Termniveaus mit wachsendem Feld sich so verschieben, daß sie schließlich normale ($m \cdot g =$ ganze Zahl) werden. Die Verallgemeinerung der Theorie von den Dubletts zu den Tripletts und höheren Multipletts verdankt man besonders Heisenberg, Pauli und Landé. Einer ausgiebigen Vergleichung der theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung stehen leider zur Zeit noch unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten im Wege, weil der zu Gebot stehende Feldstärkebereich zu eng ist. Nur bei sehr engen Liniengruppen genügt er für den Übergang von schwachen bis zu starken Feldern; dann aber ist bei schwachen und mittleren Feldstärken das Gefüge der sich überschneidenden Zeemantypen so dicht, daß eine spektrale Zerlegung in Einzelkomponenten meist nicht mehr möglich ist. Somit läßt sich nur bei ganz engen Liniengruppen das Endstadium (und dieses ausschließlich), bei weniger engen Liniengruppen aber nur das Anfangs- und Mittelstadium hinreichend genau beobachten. Es ist zu hoffen, daß die erfolgreichen Versuche von Skinner und Kapitza, extrem hohe Feldstärken zu erzeugen, ein umfassendes Studium des Paschen-Backeffekts ermöglichen werden. Ein wichtiges Ergebnis der genannten verallgemeinerten Theorie besteht darin, daß es gelingt, aus den leicht anzugebenden ganzzahligen g-Werten für starke Felder Rückschlüsse zu ziehen auf die noch unbekannten g-Werte der anomalen Multipletts für große Werte der Hauptquantenzahl n.

Den bisher betrachteten Verwandlungsvorgang bezeichnet man als totalen Paschen-Backeffekt, ihm steht gegenüber ein partieller, der vorliegt, wenn bei einer Multiplettgruppe (beispielsweise der Kombination $p_i d_i$) das Magnetfeld zwar stark in bezug auf den enger gebauten (z. B. den d_i-Term), aber noch schwach bezüglich des weiter gebauten (p_i)-Terms ist. Die „Normalisierung" der magnetischen Niveaus tritt dann nur bei dem engen Mehrfachterm ein. Fälle solcher Art sind z. B. die experimentell sichergestellten ($p_i d$)-Kombinationen des *Mg* (Tripletts) und *Na* (Dubletts). Die Theorie kommt hier zu einer Voraussage der Zeemantypen, die im ganzen sehr gut mit der Erfahrung übereinstimmt, doch zeigt der experimentelle Befund einige Besonderheiten, welche auf eine theoretisch nicht vorausgesehene Verschärfung des allgemeinen „Auswahlprinzips der m" (S. 837) hindeuten.

Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffekts ist in jüngster Zeit wesentlich erweitert worden durch Aufdeckung rationaler Intensitätsverhältnisse der Komponenten in den anomalen Zeemantypen. Die neuen und überraschenden Ergebnisse dankt man namentlich Ornstein und Burger und deren Mitarbeitern. Ihre Untersuchungen gründen sich auf die von Moll und Ornstein ausgearbeiteten Photometrierungsmethoden und auf die Ergebnisse, welche damit Burger und Dorgelo aus Messungen der relativen Intensitäten von Multipletts erhalten haben. Es hat sich gezeigt, daß die Intensitätsverhältnisse der (feldlosen) Linien einer zusammengehörigen Multiplettgruppe, in denen sich die „Quantengewichte"

1) „stark" ist relativ zu verstehen: Die $\mathfrak{H}$ proportionale Zeemanaufspaltung $\delta\nu_{norm}$ (Gl (1) S. 834) soll etwa so groß werden, wie die gesamte Weite $\Delta\nu$ der (feldlosen) Multiplettgruppe.

($= 2j + 1 =$ Anzahl der möglichen Stellungen des Atoms im Magnetfelde) der zugeordneten Anfangs- und Endzustände ausdrücken, **rational** und völlig durch die Zahlen r, k, j bestimmt sind.

Für die Darstellung der Intensitätsverhältnisse zwischen den **Zeemankomponenten** von anomalen Typen beschränken wir uns auf das Beispiel der $(p_i s)$ Kombination der Dubletts.

Tabelle 3 a und b stellt entsprechend Tabelle 2 das magnetische Termniveauschema und den daraus abgeleiteten Zeemantypus der beiden Linien (D-Linien) dar.

Tabelle 3.

	a) $[D_2]$ $p_1 s$ (relative Intensität 2)				b) $[D_1]$ $p_2 s$ (relative Intensität 1)		
m	-3/2	-1/2	1/2	3/2	-1/2	1/2	
s		-1	1		-1	1	s
p_1	-6/3	-2/3	2/3	6/3	-1/3	1/3	p_2
Zeemantypus u.	-5/3 -3/3	-3/3 (1/3)	3/3	5/3	4/3 (-2/3)	(2/3) 4/3	
Komp. Bezeichn.		(a)	(b)	(c)		(α) β	

Die (experimentell sichergestellten) 4 Intensitätsverhältnisse $a:b$, $a:c$, $a:\alpha$, $a:\beta$ (es genügt, die rechten Hälften der symmetrischen Typen in Tabelle 3 zu berücksichtigen) ergeben sich quantitativ mit den Beobachtungstatsachen übereinstimmend auf Grund folgender 4 Beziehungen:

1. Das Verhältnis der Gesamtintensitäten der Kombinationen $(sp_1):(sp_2)$ ist $= 2:1$ (nach Beobachtung und auf Grund der oben angeführten Gesetze der „rationalen Intensitätsverhältnisse von Multiplettlinien").

2. u. 3. Jeder der beiden Zeemantypen muß als Ganzes unpolarisiert sein (wobei zu berücksichtigen ist, daß jede σ-Komponente auch als zirkularpolarisierte in longitudinaler Richtung — S. 834 — ausgestrahlt wird, also doppelt zu zählen ist).

4. Nach einer von **Ornstein** und **Burger** aufgestellten Regel ist die Gesamtintensität, welche von einem Energieniveau der äquatorialen Quantenzahl m ausgeht, ebenso groß, wie die für jedes andere Energieniveau **desselben** Terms, d. h. die Gesamtintensität in irgendeinem Pfeilbündel (vgl. Tabelle 3), das von p_1 nach s führt, ist ebenso groß wie die in jedem anderen von p_1 nach s; Gleiches gilt für die Pfeilbündel von s nach p_1 und ebenso für $s \rightleftarrows p_2$ (z. B. geht von $+ {}^2/_3$ in Tabelle 3a ein Bündel von 2 Pfeilen nach s, das zu den Zeemankomponenten a und c, von $+ {}^6/_3$ 1 Pfeil nach s, der zur Komponente b Veranlassung gibt, also muß nach 2. und 4. sein: $2c + a = 2b$).

Setzt man die kleinste Intensität $= 1$, so ergibt sich nach 1. bis 4. die Intensitätsverteilung der Tabelle 4, die mit der Beobachtung ganz im Einklang ist.

Magnetisches Niveauschema und Zeemantypus der D-Linien.

Tabelle 4.

	sp_1			sp_2	
Zeemankomponente	$\pm ({}^1/_3)$	${}^3/_3$	${}^5/_3$	$({}^2/_3)$	${}^4/_3$
relative Intensität und	4	3	1	2	2
Komponentenbezeichnung	a	b	c	α	β

Relative π- und σ-Intensitäten der D-Linien.

Die gleiche Intensitätsverteilung hat für den Fall des ps-Dubletts bemerkenswerterweise **Sommerfeld** bei Umarbeitung der **Voigt**schen Theorie in quantentheoretische Form vorausgesagt.

Die angeführten Regeln beherrschen unmittelbar die Intensitätsverteilung der anomalen Zeemantypen von $p_i s$-Kombinationen bis zu beliebig hoher Multiplizität, da für diese das zur Anwendung von Beziehung (1) erforderliche Verhältnis der Gesamtintensitäten unmittelbar als Verhältnis der Quantengewichte des Mehrfachterms gegeben ist. Weniger einfach ist die Aufteilung der Intensität auf die feldlosen Liniengruppen von „zusammengesetzten Multipletts" (in denen **beide** kombinierenden Terme mehrfach sind, wie z. B. in den Kombinationen $p_i d_i$, $d_i f_i$), doch ist auch diese Aufgabe gelöst. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse in den anomalen Zeemantypen die Erfahrung einfacher ist, als die Quantentheorie bisher hatte voraussehen lassen; vielleicht darf man gerade deshalb hoffen, daß das tiefere Eindringen in die noch nicht befriedigend erklärten Gesetzmäßigkeiten der rationalen Intensitätsverhältnisse die Quantentheorie auf neue Wege leiten wird, die dann auch zur Aufklärung des noch verborgenen Ursprungs der Anomalität des Zeemaneffekts führen.

Erläuterung zu den Vergrößerungen.

(Gitteraufnahmen, Feldstärke: 39000 Gauß.)



Bild 1.

1. Zu 6362 Å.-E., $2P - 3D$, Typus $\frac{(0)\ 1}{1}$ (normales Triplett).
1 Gitterordnung, 11 fach vergrößert.

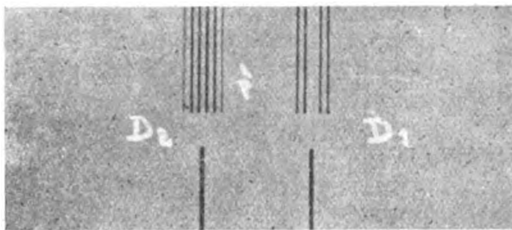


Bild 2.

2. Die D-Linien mit (oben) und ohne (unten) Magnetfeld, I Gitterordnung, 6,3 fach vergrößert.

D_2 5890 Å.-E., $2p_1 - 2s$ der Dubletts, Typus $\frac{(1)\,\overline{3}\,5}{3}$ (Fig. 1, S. 836, Nr. 3 von oben).

D_1 5896 Å.-E., $2p_2 - 2s$ der Dubletts. Typus $\frac{(2)\,4}{3}$ (vgl. Fig. 1, S. 836, Nr. 2).

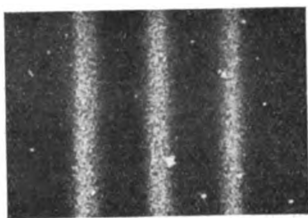


Bild 3.

3. Das enge Li-Dublett 6708 Å.-E. im starken Feld ($\mathfrak{H}$ = 38000 Gauß) (normales Triplett an Stelle der D-Typen von Bild 2. totaler Paschen-Backeffekt), II Gitterordnung, 15 fach vergrößert.

4, 5. 6. II Triplettnebenserie des Zn (Typen der Fig. 1, S. 836, Nr. 7, 8, 9 von oben). III Gitterordnung, 11 fach vergrößert.

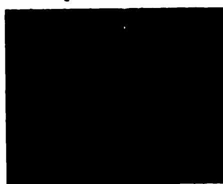


Bild 4.

4. 4680 Å.-E., $2p_3 - 2s$, Typus $\frac{(0)\,4}{2}$.

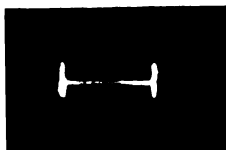


Bild 5.

5. 4722 „ $2p_2 - 2s$, „ $\frac{(1)\,3\,4}{2}$ (der Querstrich im Bild 5 dient zur Veranschaulichung der Größenordnung des Zeemaneffekts und ist gleich 1 Å. E.).

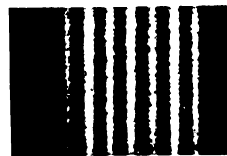


Bild 6.

6. 4810 Å.-E., $2p_1 - 2s$, Typus $\frac{(\overline{0})\,(1)\,\overline{2}\,3\,4}{2}$.

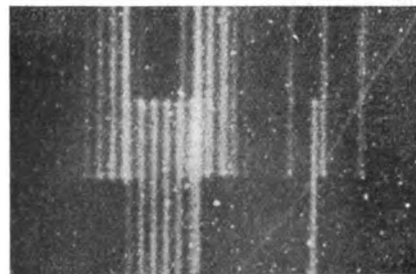


Bild 7.

7. Mn 3834,36 Å.-E. (links im Bild), Kombination $d_3 f_3$ des Sextetts;

Mn 3833,86 Å E. (rechts im Bild), Kombination $d_4 f_5$ des Sextetts;

Beispiel für höhere Multipletts und Anwendung der Termanalyse (S. 840):

Der beobachtete Typus von 3834,36 ist (Rungescher Bruch als Dezimalbruch geschrieben):

$$\pm\overline{(0{,}1297)}\,(0{,}3890)\,(0{,}6480)\,\overline{0{,}7460}\;0{,}9998\;1{,}262\;1{,}519\;1{,}778.$$

Daraus ergeben sich eindeutig die g-Werte:

$$g_1 = 1{,}653, \quad j = m_{\max} = 3,$$
$$g_2 = 1{,}394, \quad j = m_{\max} = 4,$$

wie das aus obigen g-Werten analog Tabelle 2 gebildete Termschema der Tabelle 4 zeigt:

Tabelle 5.

m	-7/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2
g_1		-4,1325	-2,4795	-0,8265	0,8265	2,4795	4,1325	
g_2	4,879	3,485	2,091	0,697	0,697	2,091	3,485	4,879
Zeeman-typus π		(-0,6475)	(-0,3885)	(-0,1295)	(0,1295)	(0,3885)	(0,6475)	
σ	0,7465		1,006	1,264	1,523	1,782	2,041	

Landés g-Formel gibt für die Terme d_3 und f_3 der Sextetts:

$$g = \frac{58}{35} \;(= 1{,}657)\; j = 3$$
$$g = \frac{88}{63} \;(= 1{,}397)\; j = 4$$

in bester Übereinstimmung mit den beobachteten g.

(Eingegangen 12. Oktober 1925.)

A. Miethe (Berlin), Zusammenfassende Mitteilungen über den derzeitigen Stand der Erkenntnis der Goldbildung aus Quecksilber unter der Wirkung elektrischer Entladungen.

Die ersten Veröffentlichungen über die Bildung von Gold aus Quecksilber unter der Wirkung elektrischer Entladungen wurden begreiflicherweise mit größtem Mißtrauen aufgenommen. Eine experimentelle Nachprüfung fand scheinbar zunächst in Deutschland wenigstens nicht statt, und wenn auch Soddy und Antropoff sich über die Möglichkeit des Vorgangs, seine Richtigkeit unterstellt, aussprachen, so veranlaßten auch diese Ausführungen keine fachmännischen Nachprüfungen.

Mittlerweile sind unsere Beobachtungen mehrfach erfolgreich nachgeprüft worden. Vor allen Dingen hat Nagaoka über seine Ergebnisse berichtet.

In allerletzter Zeit haben verschiedene Forscher begonnen, die von uns beobachteten Tatsachen nachzuprüfen, und zwar zunächst ausgehend von der Vorstellung, daß das von uns benutzte Quecksilber, welches wir durch passende Destillationsmethoden reinigten, trotzdem goldhaltig gewesen sein könnte.

In den Arbeiten von Riesenfeld einerseits, von Tiede, Schleede und Goldschmidt andererseits werden die Destillationsvorgänge eines Goldamalgams behandelt. Die Befunde dieser Forscher widersprechen sich untereinander, wobei allerdings die Riesenfeldschen Ergebnisse im Sinne unserer eigenen Beobachtungen gedeutet werden können.

Ich will ganz kurz angeben, wie wir, was auch schon an anderer Stelle veröffentlicht wurde, uns von der Brauchbarkeit der Destillation zur Reinigung von Quecksilber überzeugten. Einerseits haben wir Blindversuche gemacht, indem wir zu Quecksilber kleine Mengen von Gold zusetzten und dies Amalgam in Destillationsapparaten unserer Konstruktion bei vermindertem Druck durch Destillation trennten. Bei zahlreichen Versuchen dieser Art fand sich stets der Goldgehalt des Amalgams vollständig und ohne Verlust im Rückstand. Diese Versuche wurden außer mit Gold auch mit Silber und auch mit sehr viel niedriger siedenden Metallen bis zum Natrium herunter mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt. Sie entsprachen also vollkommen den Anschauungen, die man aus Betrachtungen über den Dampfdruck der einzelnen Metalle im Verhältnis zu dem des Quecksilbers erschließen muß.

Eine zweite Versuchsreihe, etwa 20 Versuche, wurde mit der gleichen Quecksilbermenge angestellt, durch welche jedesmal eine ganz bestimmte elektrische Energie zur Entladung gebracht wurde. Nach jedem Versuch wurde das Quecksilber abdestilliert, der Goldgehalt ermittelt, der sich proportional der aufgewandten Energie erwies, und dann der Versuch mit der gleichen Quecksilbermenge wiederholt.

Die Frage, ob durch passende Destillation Quecksilber tatsächlich, wir wir es festgestellt haben, von Fremdmetallgehalt gereinigt werden kann, scheidet aber prinzipiell für die Befunde unserer Versuche im übrigen aus, insofern als alle Versuche derartig geleitet wurden, daß zunächst das Ausgangsquecksilber in einem bestimmten Destillationsapparat gereinigt, das etwaige Gold im Rückstand bestimmt und dann das Destillat der elektrischen Beeindruckung unterworfen wurde. Dessen Goldgehalt wurde dann durch Destillation im gleichen Apparat bestimmt.

Wenn man also nicht die Annahme machen will, daß die elekrische Behandlung des Quecksilbers eine Änderung seines Verhaltens beim Destillieren bewirkt, also mit anderen Worten elektrisch unbeeindrucktes Quecksilber Gold festhält und mit überdestillieren läßt, während elektrisch beeindrucktes Quecksilber diese sonderbare Eigenschaft verloren hat, so wird man unsere Versuche nur im Sinn einer Goldbildung deuten können. Daß diese Goldbildung durch elektrische Beeindruckung sich vollzogen hat, wird man nach der Anlage der Versuche wohl kaum bestreiten können.

Eine kurze Besprechung der verschiedenen Versuchsanordnungen, die wir jetzt benutzen, mag im folgenden gegeben werden.

Bei unseren ersten Versuchen mit Quecksilberlampen fanden wir schon, daß die Goldbildung unübersichtlichen Schwankungen unterlag, und wir konnten diese Beobachtung bald in Beziehung zu der Tatsache bringen, daß die Goldbildung hauptsächlich dann eintritt, wenn die Lampen unter starken, von uns später noch künstlich verstärkten Belastungsänderungen brannten.

Wir fanden dann bei dem Versuch, andere Formen der elektrischen Entladungen zu benutzen, daß bei starken elektrischen Entladungen in flüssigen oder festen Dielektriken Goldbildung bei gewissen apparativen Anordnungen besonders leicht eintritt. Hier war es von Bedeutung, daß festgestellt werden konnte, daß nur das in der Strombahn zerstäubte Quecksilber das gebildete Gold enthielt. Als Dielektrika wurden Paraffin, Öle, Äther, Wasser usw. benutzt.

Als wir dazu übergingen Apparate zu benutzen, bei denen systematisch und regelmäßig periodische Änderungen der Stromstärke eintraten, also beispielsweise Apparate vom Typus

der Quecksilberunterbrecher, ließ sich die längst gesuchte Proportionalität zwischen der Ausbeute und der Strommenge bei einer gegebenen apparativen Einrichtung feststellen. In diese Kategorie gehören die eingangs angeführten etwa 20 Parallelversuche.

Goldbildung wurde ferner festgestellt, wenn eine gefrorene Quecksilberfläche von einer Glühkathode aus einem Elektronenbombardement ausgesetzt wurde, und schließlich auch wenn in einem Quecksilbergefäß eine nicht amalgamierbare Metallelektrode eingetaucht wurde, während ein starker Wechselstrom den Apparat durchfloß. In erster Linie wurden angelassene Eisenelektroden benutzt, wobei das Voltgefälle in der Oberflächenschicht wenig mehr als 0,01 Volt betrug.

Eine Beschreibung der Einzelheiten der apparativen Einrichtungen hier zu geben, würde nicht viel Zweck haben, weil nur unter Einhaltung bestimmter, ihrem Wesen nach uns noch nicht verständlicher Versuchsbedingungen positive Ergebnisse gezeitigt wurden. Immerhin war die Zahl der negativen Ergebnisse sehr klein und bezog sich auf bestimmte, von uns dann verlassene Versuchseinrichtungen.

Bei diesem Stand der Dinge halten wir es zurzeit für unmöglich, irgendeine Erklärung des Vorgangs zu geben. Wir werden uns bemühen, zunächst das Tatsachenmaterial zu häufen, um vielleicht allmählich zu einer besseren Einsicht zu gelangen.

Die Antropoffsche Hypothese scheint durch die neuesten Untersuchungen Astons erschüttert zu sein, der mit seinem Massenspektrographen ein Quecksilberisotopes 197 nicht nachweisen konnte. Wenn man aber erwägt, daß die Möglichkeit besteht, daß dieses Isotope nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist und daß die größte Goldanreicherung, die wir im Quecksilberschlamm eines Dielektrikumversuchs nachweisen konnten, $^1/_{10000}$ der Quecksilbermenge ist, so wird man nicht zu der Überzeugung kommen können, daß die Antropoffsche Hypothese dem Befunde nicht mehr gerecht werde. Auch der Hönigschmidtsche Nachweis, daß das gebildete Gold ein von dem gewöhnlichen Gold nur sehr wenig abweichendes Atomgewicht besitzt, gibt keine Anhalte zur Aufklärung des Tatbestandes.

Stammreich (Berlin), **Quecksilberdestillation.**

Der Verlauf einer Destillation von Amalgamen ist in der letzten Zeit besonders mit Bezug auf unsere Versuche der Umwandlung von Quecksilber in Gold ein Gegenstand lebhafter Beachtung gewesen. Unlängst haben Riesenfeld-Haase und Tiede-Schleede-Goldschmidt einige Arbeiten, die dies Problem betreffen, veröffentlicht. Ich beabsichtige diese Darlegungen zum Ausgangspunkt meiner Ausführungen zu machen.

Der in diesen Arbeiten beschriebene tatsächliche Befund ist kurz folgender: Riesenfeld und Haase destillierten bei einem Druck von etwa 0,1 mm ein armes Goldamalgam und fanden, daß das Destillat zwar goldärmer, aber nicht goldfrei wurde. Es enthielt etwa noch 1 Proz. des Goldes. Eine zweite und dritte Destillation in gleicher oder ähnlicher Weise brachte eine weitere Abnahme des Goldgehaltes bis zu nicht mehr nachweisbaren Spuren herunter, es ließ sich also auf diese Weise ein goldfreies Destillat gewinnen, wenn wir als goldfrei alle solche Quecksilberpräparate verstehen, in denen mit unseren analytischen Methoden kein Gold mehr nachweisbar ist.

Prinzipiell andere Verhältnisse fanden Tiede und seine Mitarbeiter. Sie beschreiben im wesentlichen, daß schon bei einer einzigen Destillation unter bestimmten Bedingungen, Druck, Temperatur usw. alles unter diesen Bedingungen aus dem Quecksilber abzuscheidende Gold abgeschieden wird. Weitere Destillationen unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen führen also zu keiner weiteren Reinigung des Quecksilbers. Werden jedoch die Destillationsbedingungen in dem Sinne modifiziert, daß Destillationsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur herabgesetzt werden, so läßt sich aus einem Quecksilberpräparat, das vorher keinen Goldgehalt mehr erkennen ließ, wieder Gold gewinnen. Die Verfasser dieser Arbeit haben solche langsamen Destillationen bei geringem Druck durchgeführt und bezeichnen die mit ihrer Hilfe gewonnenen Quecksilberpräparate als „sicherlich weitgehend goldfrei". Uns scheint dieser Schluß, wenn wir die beobachteten Verhältnisse einmal als richtig unterstellen, nicht stichhaltig zu sein, denn nichts spricht dagegen, daß bei noch extremer gewählten Destillationsbedingungen aus diesen Präparaten noch beträchtliche Goldmengen hätten abgeschieden werden können.

Beide Arbeiten aber widersprechen nicht nur einander, sondern zunächst auch den von uns an mehreren Stellen veröffentlichten Ergebnissen, die auf sehr zahlreichen Beobachtungen beruhen.

Das gilt von der Riesenfeldschen Arbeit, wie wir im folgenden zeigen werden, nur scheinbar. Ein Übergehen von Gold bei der Destillation von Goldamalgam kann theoretisch auf drei Weisen geschehen. Zunächst kann

jede fraktionierte Destillation niemals zu einer vollständigen Trennung führen, da beide Komponenten einen bestimmten Dampfdruck besitzen und im Verhältnis dieser Dampfdrucke destillieren. Ganz allgemein führt die Destillation also zu einer Trennung, die um so vollständiger ist, je größer die Differenz der Dampfdrucke der zu trennenden Komponenten ist. Bei der Trennung von Gold und Quecksilber liegen die Verhältnisse sehr günstig. Auch Riesenfeld erkennt an, daß die Dampfdrucke bei den vorliegenden Bedingungen sich etwa wie $1:10^{-42}$ verhalten; das auf Grund des eigenen Dampfdruckes übergehende Gold ist chemisch nicht mehr nachweisbar und spielt als Verunreinigung des Quecksilber überhaupt keine Rolle.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein Gemisch beider Komponenten in konstantem meßbaren Verhältnis einen Dampfdruck besäße, der mit dem Dampfdruck der leichter siedenden Komponente kommensurabel ist. In diesem Falle ist eine Trennung durch Destillation nur bis zu einem gewissen Grade überhaupt möglich. Das Gemisch konstanter Zusammensetzungen wird in jedem Fall, auch bei wiederholter Destillation übergehen. Nun kennen wir solche Gemische nur für Komponenten mit in der gleichen Größenordnung liegenden Siedepunkten, auch ist die Beteiligung beider Komponenten an solchem Gemisch den Mengen nach nicht allzu verschieden. Schon theoretische Vorstellungen sprechen also dagegen, daß ein Goldamalgam konstanter Zusammensetzung besteht, das, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in den dampfförmigen Zustand übergehen kann. Wir haben trotzdem diese Frage eingehend untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß nicht nur von Gold, sondern von allen anderen übrigen Metallen solche Amalgame nicht existieren. Daß ein solches Amalgam nicht schuld an dem Riesenfeldschen Befund sein kann, geht übrigens aus der Arbeit selber hervor, da durch mehrmalige Destillation sich das Quecksilber vom Gold gänzlich befreien ließ. Zur Erklärung der von Riesenfeld beschriebenen Verhältnisse kann folglich nur ein mechanischer Effekt verantwortlich gemacht werden. Wir haben oft betont, daß ein Mitreißen kleiner Amalgamtropfen durch den Quecksilberdampfstrahl bei nicht ganz zweckmäßig geleiteter Destillation, besonders im Endstadium sehr leicht eintritt. Ungleichmäßige Beheizung, falsche Dampfdrosselung, apparative Fehler führen sehr leicht zum Mitreißen kleiner Amalgamtropfen. Der Befund Riesenfelds und Haases erklärt sich zwanglos so, daß bei jeder Destillation ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials, ohne den dampfförmigen Zustand zu passieren, in die Vorlage gelangte und so ein goldhaltiges Ausgangsmaterial jeweils ein goldärmeres Destillat ergab. Durch mehrmalige Destillation läßt sich dieser Fehler selbstverständlich in eine nicht mehr nachweisbare Größenordnung herunterdrücken, jedoch scheint uns der Schluß Riesenfelds und Haases, daß dies erst ihnen gelungen ist, nicht berechtigt.

Wir glauben im Gegenteil, daß nicht erst das von Riesenfeld und Haase gereinigte Quecksilber völlig goldfrei gewesen ist, zumal wir zu unseren Versuchen bis zu 15 mal in den nach unseren Erfahrungen konstruierten Apparaten destilliertes Quecksilber mit Erfolg benutzt haben.

Die von Tiede beschriebenen Verhältnisse sind uns unerklärlich. Er findet doch offenbar, daß bei der ersten Destillation sich die Hauptmenge des Goldes im Destillationsrückstand anreichert, bei der zweiten in gleicher Weise geleiteten Destillation geht das Gold restlos mit dem übergehenden Quecksilber über und es bleibt goldfreies Quecksilber im Rückstand. Die übergehende Goldmenge ist so bedeutend, daß, selbst wenn der Rückstand Gold in der gleichen Konzentration wie das Destillat enthalten hätte, der Goldnachweis im Rückstand mit Leichtigkeit zu führen gewesen wäre. Die Analyse ergab aber ein negatives Resultat.

Tiede sagt, daß er aus theoretischen und praktischen Gründen sodann eine Destillation bei geringer Geschwindigkeit im Hochvakuum vorgenommen hätte und bei dieser Destillation wieder Gold im Rückstand auftrat. Über die Art seiner Gründe sagt er nichts aus, die praktischen vermögen wir nicht zu beurteilen, suchen sie aber in Mängeln der ersten Apparatur, theoretische Erwägungen lassen seine Handlungsweise sicher als nicht zweckmäßig erscheinen. Wir haben oben ausgeführt, daß eine fraktionierte Destillation zu einer um so vollständigeren Trennung führt, je größer die Differenz der Dampfdrucke der zu trennenden Komponenten ist. Der vertikale Abstand der zu trennenden Dampfdruckkurven ergibt sofort, daß eine Destillation bei niederen Drucken, wo also der Dampfdruck des Quecksilbers viel weiter erniedrigt ist als der fast schon nicht mehr zu erniedrigende Dampfdruck des Goldes, den Destillationsverlauf eher ungünstig als günstig beeinflußt. Wenn wir überhaupt im Vakuum destillieren, so tun wir das lediglich deshalb, weil in diesem Falle eine ruhigere Erhitzung des Quecksilbers gewährleistet ist, ein Stoßen also in weit geringerem Maße eintritt.

Diskussion.

Herr A. Smekal: Wenn man die von Miethe und Stammreich angegebenen Goldausbeuten mit jenen Ausbeuten vergleicht, welche Kirsch und Pettersson bei ihren Versuchen über künstliche Atomzertrümmerung erhalten haben, so zeigt sich, daß erstere um mehrere Größenordnungen größer sind, was jedenfalls gegen eine Elementumwandlung durch korpuskulare Wirkungen spricht. Da Strahlungseinflüsse unter den Mietheschen Versuchsbedingungen kaum ernstlich in Betracht kommen dürften, wäre es naheliegend, daraus auf eine korpuskulare Zertrümmerung oder Umwandlung größerer Komplexe als einzelner Atomkerne zu schließen. Die scheinbar ziemlich weitgehende chemische Unangreifbarkeit dieser Komplexe könnte die Annahme nahelegen, daß es sich hierbei um polymolekulare Gold- oder Gold-Quecksilber-Kolloid-Teilchen handelt. Wenn solche genügend temperaturbeständige Teilchen im Quecksilber möglich wären, würde der Stromdurchgang tatsächlich analytisch nachweisbares Edelmetall in Freiheit setzen können, dessen Menge der aufgewendeten Stromstärke proportional ist; bezüglich der Deutung aller übrigen angegebenen Versuchsumstände scheinen dann keine weiteren begrifflichen Schwierigkeiten mehr vorzuliegen. Man darf wohl annehmen, daß ein Nachweis oder eine Widerlegung derartiger Möglichkeiten hier eher auf geringere Schwierigkeiten stoßen wird, als ein wirklich glaubhafter, experimenteller Beweis für das Eintreten einer Elementumwandlung.

Herr Tiede: Meine Diskussionsbemerkungen fasse ich wie folgt zusammen:

1. Im Gegensatz zu der besonders von Herrn Stammreich hier vertretenen Ansicht glaube ich, daß für die in Frage kommenden, äußerst geringen Goldkonzentrationen erhebliche Abweichungen von den gesetzmäßigen Dampfdruckbeziehungen auftreten können, wobei besonders die Art und Weise, wie das Gold im flüssigen und dampfförmigen Quecksilber verteilt ist, maßgebend sein dürfte.

2. Anschließend an die von Herrn Smekal betonte Möglichkeit, daß Gold in kolloidaler Aufteilung im Quecksilber durch Destillation nie völlig abgetrennt werden kann, bemerke ich zunächst als Arbeitshypothese für unsere noch im Gang befindlichen Versuche (vgl. unsere vorläufige Mitteilung „Die Naturwissenschaften“ vom 28. VIII. 1925), daß die verschiedenartigen elektrischen Behandlungen über die Wirksamkeit auch einer langsamen Hockvakuumdestillation noch hinaus den Verteilungszustand des Restgoldes im Quecksilber so ändern, daß das Gold nunmehr durch Destillation abgetrennt werden kann. Hierbei wäre es durchaus verständlich, daß — worauf Herr Miethe für die von ihm behauptete Goldentstehung besonderen Wert legte — nur ganz bestimmte elektrische Bedingungen in reproduzierbarer Weise diese Zustandsänderung des Goldes bewirken. Ich stelle mir vor, daß die bei den Dielektrikumsversuchen sich bildende feinverteilte Kohle — Paraffinöl als Dielektrikum — oder eine Oxydhaut — z. B. Wasser als Dielektrikum — das Restgold adsorbieren und im Schlamme nachweisbar machen. Es muß also die Destillation durch eine Adsorption ergänzt werden, um die offenbar sehr starken Haftkräfte zwischen Quecksilber und Gold aufzuheben.

Unsere im Gange befindlichen Versuche müssen entscheiden, ob das durch Destillation und Adsorption mit Hilfe elektrischer Entladungen völlig entgoldete Quecksilber bei erneuter elektrischer Behandlung von stets gleicher Dauer immer wieder Gold zu liefern imstande ist oder nicht.

Herr Joos: Die Überlegungen von Nagaoka können nicht herangezogen werden, denn es ist nicht nur die Theorie sehr anfechtbar, sondern es sind auch nach R. W. Wood die experimentellen Unterlagen zum Teil unrichtig.

Herr W. Schütz: Die von den Herren M. u. St. angegebenen Prüfungsmethoden des *Hg* auf *Au* sind chemischer Art. Der negative Befund der Analysen vor dem Versuch schließt nicht aus, daß Gold in einer Form mit oder in dem *Hg* vorhanden ist, die sich dem chemischen Nachweis entzieht. Der im Bogen oder Funken vor sich gehende Prozeß könnte die Form lösen und das *Au* in der chemischen Analyse nach dem Versuch nachweisbar machen. Die elektrische Entladung würde also gewissermaßen das *Hg* physikalisch, und zwar gründlicher als chemisch reinigen; Herr Smekal und Herr Tiede erwähnten soeben ähnliche Vermutungen. Die von M. u. St. angegebenen Versuche und Kontrollen schließen eine solche Deutung ihrer Ergebnisse nicht aus, auch nicht der Versuch, der zeigen soll, daß bei 20 facher Wiederholung die ausgeschiedene *Au*-Menge proportional der Stromarbeit ist, da diese Wiederholungen an „elektrisch ungereinigtem“ *Hg* vorgenommen wurden (Anoden- und Kathoden-*Hg*). Der entscheidende Kontrollversuch ist mit dem aus vielen Durchschlagskanälen gesammelten *Hg* zu machen, das nach Miethe Gold enthält. Wird dieses *Hg* nach jedem Versuch entgoldet, so fordert die Reinigungshypothese eine Verarmung der Ausbeute an *Au* bei Wiederholung, während nach der Umwandlungshypothese die Ausbeute gleich bleiben sollte.

Herr W. Gerlach: Auch bei der Hochvakuumdestillation des Quecksilbers gehen Hg_2-Moleküle über, deren Existenz chemisch bisher nicht, wohl aber optisch nach Franck und Grotrian nachweisbar war. Was sagen Sie zu der Möglichkeit von analogen Au_2Hg-Molekülen, welche bei der Destillation mit übergehen, und dann durch die elektrische Entladung in einzelne Goldatome zerlegt werden, in welcher Form sie dann chemisch nachweisbar sind?

Herr Miethe und Herr Stammreich: Wir dürfen zunächst feststellen, daß der Vortragsgegenstand, nämlich der Einwand, Gold könne in merklichen Mengen mit Quecksilber überdestillieren, von allen Diskussionsrednern im wesentlichen aufgegeben und durch Hypothesen anderer Art ersetzt wurde.

Herr Smekal führt die Tatsache, daß Kirsch und Pettersson bei ihren Versuchen über künstliche Atomzertrümmerung Umwandlungen nur in sehr viel kleinerer Größenordnung erzielt haben, als gegen unsere Versuche sprechend an. Wir weisen darauf hin, daß diese Versuche, ebenso wie die von Rutherford, auf einem gänzlich anderen Prinzip beruhen und daher als Analoga für unsere Versuche überhaupt nicht in Frage kommen. Wir haben ja schon oft darauf hingewiesen, daß wir es bei dem von uns beobachteten Effekt wohl nicht mit einer Atomzertrümmerung, ähnlich wie Rutherford sie bewerkstelligte, zu tun haben. Wenn wir Herrn Smekal recht verstehen, so glaubt er, daß bei der Destillation einer Lösung von kolloidalem Gold in Quecksilber die Goldteilchen aus dem Quecksilber heraustreten, in den Dampfraum gelangen und von dem Dampf mit in die Vorlage geführt werden. Durch elektrische Beeindruckung des Quecksilbers würde die kolloidale Lösung von Gold in Quecksilber in eine normale Lösung verwandelt, die sich beim Destillieren dann in der natürlichen vorauszusehenden Weise verhält, d. h. die Goldatome besitzen nicht wie die polymolekularen Teilchen die Fähigkeit, aus dem Lösungsmittel herauszutreten. Es ist schwer zu einer solchen Hypothese Stellung zu nehmen, denn wir wissen weder ob eine kolloidale Lösung von Gold in Quecksilber überhaupt möglich ist — sie erscheint im Gegenteil recht unwahrscheinlich —, noch kennen wir die Eigenschaften einer solchen hypothetischen Lösung. Herr Smekal schreibt ihr Eigenschaften zu, die zu widerlegen zum mindesten ihre Kenntnis zur Voraussetzung haben würde.

Wenn Herr Smekal glaubt, daß die von ihm vorgebrachte Vermutung geeignet ist, die Deutung aller übrigen Versuchsumstände ohne weitere begriffliche Schwierigkeiten vorzunehmen, so sind wir anderer Ansicht. Die Tatsache, daß kolloidale Goldlösungen zu ihrer Überführung in normale Lösungen so große elektrische Energien benötigen, wie wir sie bei unseren Versuchen anwenden, erscheint merkwürdig, besonders in Anbetracht des Umstandes, daß zur Bildung der kolloidalen Lösung sicherlich keine oder nur eine sehr geringe Energie nötig war. Die Tatsache, daß die geringsten dem Quecksilber künstlich zugesetzten Goldmengen bei der Destillation zurückbleiben, während das natürliche im Quecksilber vorhandene Gold dem genannten hypothetischen Prozeß unterworfen sein soll, ist ein weiterer Widerspruch.

Endlich aber haben wir Versuche angestellt, die die vorgebrachte Möglichkeit direkt widerlegen und so beschaffen waren, daß durch eine direkte chemische Analyse des Destillats die Abwesenheit von Gold festgestellt wurde. Die eingehende Beschreibung dieser Versuche bringen wir an anderer Stelle.

Die Äußerungen der Herren Gerlach und Schütz stehen den oben widerlegten nahe. Auch sie glauben, daß Gold zwar nicht selbständig destilliert, aber in einer chemisch nicht nachweisbaren Form mit dem Quecksilber übergehen könnte, und daß diese Form durch elektrische Entladungen zerstört wird und der normalen Platz macht. Die angeführten Gegenbeweise scheinen uns imstande zu sein, diese Einwände in der gleichen Weise wie die des Herrn Smekal zu widerlegen. Wir können indessen immer nur wieder betonen, daß solche Möglichkeiten, so lange sie sich nicht auf bekannte Grundlagen stützen, gar keinen chemischen oder physikalischen Inhalt besitzen, der auf unsere Versuche erstreckbar wäre; die Smekalsche Anschauung von kolloidalem Gold, die Gerlachsche von Au_2Hg-Molekülen, die Schützsche von Gold in einer chemisch nicht nachweisbaren Form, sind durch keine Tatsachen belegbare Hypothesen, die, auch wenn wir sie als richtig unterstellen, in keiner Weise den von uns beobachteten Effekt in vollem Umfang erklären können.

Auch Herr Tiede scheint die Anschauung, daß die von ihm beobachteten Verhältnisse auf einer Destillation von Gold mit Quecksilber beruhten, aufgegeben zu haben und dafür die Anschauung vom Übergehen kolloidalen Goldes zu bevorzugen. Wenn er sagt, daß für die in Frage kommenden geringen Goldkonzentrationen Abweichungen von den gesetzmäßigen Dampfdruckbeziehungen auftreten könnten, so sagt er eben nichts anderes, als daß es sich, wie von uns immer behauptet, nicht um eine echte Destillation, sondern um ein Übergehen von

Gold ohne Durchlaufen des dampfförmigen Zustandes handelt. Die Hypothese vom Vorhandensein kolloidalen Goldes in Quecksilber scheint ihm vor allem den Ausfall der Dielektrikumsversuche zu erklären. Unsere Betrachtungen im Anschluß an die Smekalschen Äußerungen sind auch auf diesen Fall ohne Zwang anwendbar; im übrigen scheint uns eine Unterhaltung über diese Fragen so lange müßig zu sein, ehe nicht empirisch gewonnene Kenntnisse, die Herr Tiede in Aussicht stellt, uns gestatten, mit realen statt mit hypothetischen Voraussetzungen zu arbeiten.

E. Bräuer (Voigtsdorf), Der Begriff der Materie.

Die physikalische Forschung hat ihre großen Erfolge errungen unter strengster Selbstbeherrschung hinsichtlich des Umfanges ihres Arbeitsgebietes. Prinzipiell geleitet von Kirchhoff und Mach wollte sie die Verknüpfung der Phänomene untereinander untersuchen und hat dabei den bekannten unerwartet großen Erfolg gehabt. Es war von vornherein klar, daß diese Beschränkung einmal würde aufgegeben werden müssen. Man kann eine Arbeit nicht zu Ende führen, wenn man gar nicht weiß, was man eigentlich untersucht. Einmal mußte die Frage aufgeworfen werden: Was ist eigentlich ein Phänomen? Was ist vor allen Dingen das Kernphänomen der Physik, die Materie?

Im Grunde genommen ist diese Frage längst aufgeworfen worden, als man mit der Atomforschung begann. Und man hat offenbar damit keineswegs die natürlichen Grenzen der Physik überschritten und sich auf das Gebiet der Philosophie begeben.

In der Physik gibt es zwei Arten des Seins oder der Existenz. Nämlich erstens ein Sein als Substanz, d. h. ein selbständiges Sein ohne Beziehung auf etwas anderes, ein Sein, in dem vertrauten Sinne des Stoffes, an dem Kräfte anpacken und der Bewegungen ausführt. Außerdem gibt es aber ein Sein als Gesetz. Das Newtonsche Gesetz existiert durchaus, aber es ist zunächst nur eine leere Form oder Schema, solange nicht etwas da ist, was ihm gehorcht, für das dieses Gesetz Ablaufsbahn ist. Dieses Etwas ist in diesem Falle die Masse. Diese Seinsarten sind eine durchaus physikalische Angelegenheit, wenngleich sie natürlich auch über das Gebiet der Physik hinaus gelten.

Die Physik hat die Materie aufgelöst in Wesenheiten vom Charakter des Elektrons. Ein Elektron ist keineswegs ein kleines abgegrenztes Ding, darauf hat schon Seeliger (Die Naturwissenschaften 1913, S. 725) hingewiesen, sondern ein den ganzen unendlichen Raum füllender Zustand. Noch niemals ist uns in der Physik ein Elektron als solches entgegengetreten, sondern stets nur sein Feld. Dieses Feld ist zunächst das elektrostatische, damit verknüpft aber auch das elektromagnetische, das bei jeder Relativbewegung in Erscheinung tritt. Weiter hat das Feld die Eigenschaft unter bestimmten Bedingungen den seltsamen rhythmischen Zustand anzunehmen, den wir Strahlung nennen. Und es ist eine rein formale Angelegenheit, ob wir es auch zum Felde rechnen, daß das Elektron unter Umständen sich so verhält, als ob es im festen Verbande eines Atoms Ellipsenbahnen beschriebe, mit Einschränkung freilich, denn es strahlt ja nicht in diesem Falle. Das Feld ist nicht von der Art einer Substanz. Man hat immer deutlicher erkannt, daß es so etwas wie einen Äther nicht gibt. Das Feld ist also, denn nur das bleibt übrig, ein Wechsel auf die Zukunft, und vollständig beschrieben durch seine Wirkungen; und damit ist auch das Elektron durch seine Wirkungen ersetzt.

Bestände die Welt nur aus einem einzigen Elektron, so bestände sie überhaupt nicht; denn dieses eine Elektron könnte ja keine Wirkungen ausüben. Bestände die Welt aus zwei Elektronen, A und B, so wäre das Elektron A einfach die Tatsache, daß das Elektron B sich in einer Hyperbelbahn bewegt, und das Elektron B nur die Tatsache, daß sich das Elektron A in einer Hyperbelbahn bewegt. Und bestände die Welt aus mehreren, bzw. sehr vielen Elektronen, wie es ja tatsächlich der Fall ist, so ist jedes einzelne dieser Elektronen nichts anderes als ein zusätzliches Bahngesetz jedes anderen Elektrons. Die ganze Stoffwelt verwandelt sich in ein Gesetz, in ein wesenloses Schema, welches notwendigerweise etwas anderes haben muß, für das es Bahngesetz sein kann, wenn es überhaupt existieren soll. Dieses andere muß außerhalb der Physik stehen, und es ist eine Trivialität, daß es das menschliche Denken ist. Ich möchte mit Nachdruck darauf hinweisen, daß darin nicht die neue Erkenntnis besteht, sondern daß die Erkenntnis der Notwendigkeit eines solchen Objektes der physikalischen Weltgleichungen das Neue und Wichtige ist. Nur eins mag noch hervorgehoben sein: das geforderte Objekt muß die Eigenschaft besitzen, raumzeitlich lokalisiert zu sein, um seine Koordinaten in die physikalischen Gleichungen einfügen zu können, welche bekanntlich als Variable die Raum- und Zeitgrößen enthalten. Dieser Bedingung genügt das menschliche Denken, denn es ist ja an unsern Körper gebunden.

Die neue Erkenntnis greift natürlich über

den Bereich der Physik hinaus. Davon soll aber hier nicht die Rede sein (vgl. E. Bräuer, Überwindung der Materie, Leipzig 1925). Dagegen möchte ich an einem Beispiel die Anwendbarkeit auf die unmittelbare Forschungsarbeit der Physik darlegen.

Bekanntlich hat die Relativitätstheorie auch heute noch gegen schwere Bedenken anzukämpfen, obgleich sie doch offenbar vom physikalischen Standpunkte Richtiges und sehr wichtige neue Erkenntnisse gibt. Die Relativitätstheorie führt einerseits zur Ablehnung des Äthers, andererseits zur Annahme der Fortpflanzung, z. B. der Lichtwellen, ohne daß eine Substanz Träger der sich fortpflanzenden Kräfte sein könnte. Das ist mit der alten Auffassung der Materie als Substanz unvereinbar. Und es wird daran nichts geändert dadurch, daß man dem, was da vorhanden ist in Gestalt von Materie, den Namen Energie gibt. Energie als etwas für sich selbst ohne Beziehung auf etwas, worauf sie wirken könnte, Bestehendes, ist ein logischer Fehler. Energie und der in Energie aufgelöste Stoff können nur bestehen als Gegensatz für ein Fremdes. Mit der neuen Erkenntnis vom Charakter des Stoffes wird somit die bewußt oder instinktiv empfundene logische Unrichtigkeit beseitigt.

Wenn Materie nichts anderes ist als ein Gesetz, nach dem das Denken abläuft, so ist ein natürlicher, physikalischer Zustand erforscht, restlos erforscht, wenn wir ihn in die Form des Gesetzes gebracht haben. Die mathematische Gleichung ist nicht bloß Symbol oder Zwischenstufe der Forschung, sondern das endgültige Ergebnis.

BESPRECHUNGEN.

F. Auerbach, Das Zeisswerk und die Carl-Zeiss-Stiftung in Jena, ihre wissenschaftliche, technische und soziale Entwicklung und Bedeutung. Gr. 8°. 258 S. m. 252 Abbildungen und einem Bildnis von Abbe. 5., umgearbeitete Auflage. Jena, G. Fischer. 1925. M. 6.—, geb. M. 8.—.

Nach einer Pause von 10 Jahren hat der Verfasser uns den altbekannten Führer durch das Zeisswerk und die Carl-Zeiss-Stiftung in neuer Auflage in die Hand gegeben. Mit großer Liebe werden uns sowohl die drei Männer: Zeiss, Abbe und Schott geschildert, denen das Zeisswerk seine Entstehung und Entwicklung verdankt, wie auch die Einzelheiten des Betriebes und seiner Organisation. Die Erzeugnisse der einzelnen Abteilungen, die sich infolge der Nachkriegsumstellungen bedeutend vermehrt haben, werden eingehend besprochen, besonders auch das Stiftungsstatut und die vielfachen Wohlfahrtseinrichtungen für die Angestellten des Werkes, wie auch die Aufwendungen für wissenschaftliche Institute und sonstige gemeinnützige Anstalten. Das größte Interesse bietet jedoch die Frage, wie sich Abbes soziale Einrichtungen und besonders das Statut in den Stürmen des Weltkrieges und der Revolution bewährt haben. Auch hierauf finden wir die Antwort: Das Abbesche Statut der Carl-Zeiss-Stiftung hat den Stürmen der Zeit standgehalten und ihre Betriebe sind neu gefertigt daraus hervorgegangen zum Ruhme ihres Urhebers: Ernst Abbe, der sich uns als leuchtendes Vorbild bei der gegenwärtigen Notlage darbietet.

Linnemann.

Berichtigung.

In der Besprechung von Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien (diese Zeitschr. **26**, 659, 1925) wurde die Bemerkung gemacht, daß ein Eingehen auf die Einwände G. Wentzels gegen die Theorie der Multipletts höherer Ordnung vermißt wird. Diese Bemerkung beruht insofern auf einem Irrtum, als die betreffende Arbeit Wentzels nach dem Druck des Buches erschienen ist. Zeile 13 und die Hälfte von Zeile 14 sind daher zu streichen.

Joos.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Greifswald Dr. Johann Radon in gleicher Eigenschaft an der Universität Erlangen, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Gustav Hertz zum ord. Professor der Physik an der Universität Halle, der a. o. Professor an der Universiät Leipzig Dr. George Jaffe zum ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Gießen, der Privatdozent für Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Georg Wiarda zum nichtplanmäßigen a. o. Professor ebenda, Dr. Hans Neese, Altenessen zum Dozenten für Schweißtechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Professor für analytische Chemie an der Purdue Universität E. G. Mohin in gleicher Eigenschaft an der Universität von Notre Dame.

Ehrung: Den ord. Professor der Physik an der Universität Uppsala Dr. Karl Manne Georg Siegbahn wurde der Nobelpreis für Physik 1924 verliehen.

Auszeichnungen. Anläßlich ihrer Jahrhundertfeier ernannte die Technische Hochschule zu Karlsruhe zu Ehrenbürgern:

Dr.-Ing. ehr. Bredow, Staatssekretär im Reichspostministerium, „in Anerkennung seiner hohen Verdienste um die Organisation des elektrischen Nachrichtenwesens";

Prof. Dr.-Ing. ehr. Dr. K. W. Wagner, Präsident des Telegraphentechnischen Reichsamts, „in Anerkennung seiner bahnbrechenden wissenschaftlich-technischen Arbeiten auf den Gebieten der Telegraphie und Telephonie".

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Karl Oertel, der ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule München Geheimer Rat Professor Dr Gustav Schultz.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie und Metallurgie an der Universität Michigan, Edward de Mille Campbell.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 23. | 1. Dezember 1925. Redaktionsschluß für No. 1 am 10. Dezember 1925. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Unipolaritätserscheinungen an gepreßten Pulvern.

Von F. Trey.

Einleitung. Trotz der großen Zahl der zu Kontaktdetektoren verwandten und untersuchten Materialien — Székely[1]) erwähnt allein 80 verschiedene Kombinationen — und trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist es bisher noch nicht gelungen den Mechanismus aufzudecken, der das Fließen des elektrischen Stromes in einer Richtung begünstigt, bzw. in der anderen hindert (Unipolarität) oder, im günstigsten Falle, auch ganz unterbricht (Ventilwirkung). Dies rührt sicher daher, daß ein und derselbe Kristall — und Kristalle sind bisher fast ausschließlich untersucht worden — sich an verschiedenen Stellen nicht nur quantitativ, sondern häufig sogar qualitativ ganz verschieden verhält: in einem Punkt ist der Strom in der einen Richtung größer, während in einem benachbarten Punkt, der sich äußerlich betrachtet in nichts von dem ersten unterscheidet, der Strom in der entgegengesetzten Richtung stärker ist. Man kann dies Verhalten vielleicht darauf zurückführen, daß die Kristalle chemisch nicht einheitlich sind und daher an verschiedenen Stellen eine andere Zusammensetzung haben. Möglicherweise wird auch in einigen Fällen die Verwitterungsdecke, deren Zusammensetzung, Dicke usw. nicht überall gleichmäßig ist, von Einfluß sein. Unter diesen Umständen erschien es wahrscheinlich, daß sich an künstlich dargestellten, chemisch absolut reinen Präparaten einfache Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten ergeben würden. Es kamen zu diesem Zweck hauptsächlich Metallsulfide in Betracht, die nach Streintz[1]) durch Pressen in kompakte, gut leitende Massen verwandelt werden können. Sie wurden dann mit den entsprechenden in der Natur vorkommenden Kristallen verglichen.

Zum Verständnis der folgenden Versuche muß aber vorher wenigstens kurz auf die bisher aufgestellten Theorien der Detektorwirkung eingegangen werden.

Theorien der Detektorwirkung. W. H. Eccles[2]) hat angenommen, daß die Kontaktstelle eines Detektors als Thermoelement aufzufassen sei, dessen elektromotorische Kraft sich der angelegten Spannung überlagert und je nach der Richtung den Strom der angelegten Spannung vergrößert bzw. verkleinert. Die Schwächen dieser Theorie sind in den Arbeiten von Székely[3]), Ettenreich[4]) u. a. dargelegt. Die zur Erklärung der Stromspannungskurven geforderten thermoelektrischen Zusatzspannungen müßten bis zu einigen Volt steigen; so hohe Spannungen können aber die Thermokräfte nicht liefern. Da es sich weiter herausgestellt hat, daß die Thermokraft nicht immer die Richtung hat, wie sie die Detektorwirkung ver-

1) Székely de Doba, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien Abt. 2a, **127**, 719, 1918.

1) Streintz, Ann. d. Phys. **9**, 854, 1902.
2) W. H. Eccles, Proc. Phys. Soc. **25**, 273, 1913; zit. nach Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **38**, 12, 1914.
3) Székely, l. c. S. 736.
4) Ettenreich, Physik. Zeitschr. **21**, 211, 1920.

langt, so dürfte diese anfangs sehr verbreitete Hypothese kaum noch Anhänger finden.

Székely, Huizinga[1]) u. a. führen die Erscheinungen auf adhärierende Flüssigkeitsschichten zurück. Je nach der Richtung des Stromes scheiden sich an den Elektroden der Kontaktstelle Oxydations- und Reduktionsprodukte ab. Auf die hierbei entstehenden, in den zwei Richtungen verschiedenen Polarisationsspannungen wird dann der Stromunterschied beim Wenden zurückgeführt. Die Tatsache aber, daß es Frl. Székely[2]) selbst mit einer elektromagnetischen Stimmgabel als Wippe nicht gelang, auch nur Spuren von Polarisation in den Detektoren nachzuweisen, bereitet der Theorie unüberwindliche Schwierigkeiten. Außerdem bleibt die unipolare Leitung auch nach größeren Strömen bestehen, während das Flüssigkeitshäutchen durch die Wärme bereits verdampft sein müßte.

Streintz[3]) führt die Detektorwirkung auf einen gasförmigen Übergangswiderstand zurück, der sich eventuell durch Verdampfen des Detektormaterials bilden soll. Blanc[4]) nimmt eine Diffusion adhärierter Gasschichten an. Wie aber auf Grund dieser Hypothesen der Vorgang der unipolaren Leitung im einzelnen zustande kommt, wird nicht ausgeführt. Gänzlich ungeklärt bleibt ferner nach dieser Theorie die Tatsache, daß ein Stoff unwirksam ist, während derselbe Stoff nach gelindem Erwärmen ein außerordentlich guter Detektor wird. Wir werden im folgenden hierfür bei Bleisulfid ein gutes Beispiel geben.

Nach Schottky[5]) besteht der gleichrichtende Mechanismus in einer einseitigen Elektronenabtrennung von der einen Elektrode des Detektors unter dem Einfluß hoher Feldstärken. Diese Theorie wird auch von Günther-Schulze[6]) vertreten und durch Arbeiten von Rohmann[7]), Kramer[8]), Stransky[9]) u. a. gestützt.

Die Versuchsanordnung. Um die Gleichstromcharakteristik der Detektoren zu erhalten, wurden diese in bekannter Weise mit einem Strommesser in Reihe geschaltet. Das Amperemeter war ein Zeigerinstrument mit Spiegelskala. Einem Skalenteil entsprach ein Strom von $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ Amp. Bei 150 Skalenteilen ergab das einen Meßbereich von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Amp. Die Spannungen wurden durch Abzweigen an einem Stöpselrheostaten, durch den ein konstanter Strom floß, hergestellt. Der Spannungsbereich von 0 bis 6 Volt reichte nicht immer aus, da einige Sulfide eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzen. Dann wurden die Akkumulatoren durch eine Trockenbatterie von 3 bis 60 Volt ersetzt. Von diesen wurde der Strom direkt durch den Detektor und das Amperemeter geschickt.

Anfangs wurde als Detektor eine der gebräuchlichsten Formen verwandt, bei der ein an einer Spiralfeder angelöteter Platindraht mit seinem Ende auf den Kristall bzw. auf das Sulfidpulver drückt. Da es aber zur Erzielung gleichartiger Resultate an verschiedenen Stellen der Präparate wünschenswert erschien auch überall einen möglichst gleichartigen Kontakt herzustellen, wurde bei späteren Versuchen statt der Spiralfeder eine Blattfeder benutzt. Mittels einer Schraube konnte diese soweit gesenkt werden, daß der Platindraht die Oberfläche des Materials gerade eben noch nicht berührte. Der Kontakt wurde dann durch Auflegen eines bestimmten Gewichtes hergestellt, und der Druck konnte so nach Belieben entweder variiert oder konstant gehalten werden. Wie bekannt, ist die Beschaffenheit des äußersten Drahtendes nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Trotzdem wurde, um von vornherein einheitlich vorzugehen, die Spitze in der von Finkelstein[1]) angegebenen Art hergestellt: ein durch ein Gewicht gespannter Platindraht, beiläufig von 0,25 mm Durchmesser, wurde mit der Stichflamme an einer Stelle schnell durchgeschmolzen. Dabei entsteht ein gleichmäßig abgerundetes nicht scharfes Ende. Bei weiteren Versuchen sollte eine Beeinflussung des Kontaktes durch die eventuell variable Oberflächenbeschaffenheit des Drahtendes (okkludierte Gase, Verunreinigungen) vermieden werden. Daher wurde an Stelle der Drahtspitze eine Platinöse angebracht, die dann zwischen den Versuchen mit einem Heizstrom ausgeglüht werden konnte. Alle Versuche, die anfangs nur mit dem ersten Detektor ausgeführt worden waren, sind dann nochmals mit dem zweiten wiederholt worden. Die Übereinstimmung der Resultate bestätigt die Tatsache, daß ein spitzes Drahtende zur Erzielung einer Detektorwirkung nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Kristalle wurden im Detektor zwischen zwei dicke Schrauben geklemmt. Die Sulfidpulver wurden in Form gepreßter Zylinder oder Pastillen verwandt. Die Zylinder, deren Mantel-

1) Huizinga, Physik. Zeitschr. 21, 97, 1920.
2) Székely, l. c. S. 773.
3) Streintz, Physik. Zeitschr. 21, 44, 1920.
4) Blanc, Ann. de phys. 10, 434, 1924.
5) Schottky, Zeitschr. f. Phys. 14, 63, 1923.
6) Günther-Schulze, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. Bd. III, S. 305.
7) Rohmann, Physik. Zeitschr. 21, 417, 1920.
8) Kramer, Zeitschr. f. Phys. 27. 74, 1924.
9) Stransky, Zeitschr. f. phys. Chem. 113. 131, 1924.

1) Finkelstein, Ann. d. Phys. 71, 512, 1923.

fläche mit Kupferfolie bedeckt wurde, konnten ähnlich, wie die Kristalle, im Detektor befestigt werden. Um diesen Kontakt so gut als nur irgend möglich zu gestalten, wurde die Mantelfläche des Zylinders auch noch graphitiert. Die Pastillen konnten auch in Messingnäpfe hineingelötet werden. Bei den endgültigen Versuchen wurden die Pulver direkt in die Messingnäpfchen hineingepreßt.

Die Beobachtungsfolge bei der Aufnahme der Stromspannungskurven. Die Aufnahme der Stromspannungskurve oder Charakteristik eines Detektors kann mit der beschriebenen Apparatur auf zwei verschiedene Arten ausgeführt werden. Will man mit dem Gleichstrom die Vorgänge beim Wechselstrom nachahmen, so wird man den Strom erst in einer Richtung ansteigen lassen, ihn dann wieder allmählich schwächen, beim Durchgang durch Null kommutieren und dann dasselbe für die andere Stromrichtung wiederholen. Diese Art der Beobachtung ergibt aber nur dann gute Resultate, wenn der während der Dauer der Ablesung fließende Strom den Kontakt gar nicht beeinflußt. Das trifft aber nur für sehr kleine Ströme und Momentbeobachtungen zu. Daher konnte diese, als erste bezeichnete Beobachtungsart nicht bei allen Materialien eingehalten werden. Die andere, oder zweite Art besteht darin, daß man für jeden Spannungspunkt, etwa von den kleinen anfangend, immer gleich mittels Kommutieren die Stromstärke in beiden Richtungen feststellt. Hierbei hat man jedenfalls den Vorteil, daß sich elektrolytische Abscheidungen nur in geringem Maße bilden können, da diese durch den Strom in der entgegengesetzten Richtung zum größten Teil wieder vernichtet werden. Diese zweite Beobachtungsart gestattet es am schnellsten einen Überblick über das Verhalten eines Materials zu erhalten. Wo die Eigenschaften eines Detektormaterials es zuließen, wurde zur Kontrolle auch auf die erste Art parallel beobachtet. Es wird weiterhin von einem positiven Strom gesprochen werden, wenn $Pt+$ ist, und umgekehrt, von einem negativen, wenn die Platinspitze negativ ist, $Pt-$.

Die Herstellung der Präparate. Wie in der Einleitung erwähnt worden ist, bestand die Absicht, einer Klärung der komplizierten Vorgänge näherzukommen, indem man die Untersuchungen von Kristallen auf chemisch reine Stoffe ausdehnt. Diese wurden aus chemisch reinen Präparaten in bekannter Weise hergestellt, z. B. die Sulfide durch Fällen mit H_2S bzw. $(NH_4)_2S$. Sie wurden stets sorgfältig ausgewaschen und darauf bei etwa 90—100° getrocknet. Ebenso wurden die Chloride, Jodide, Sulfate usw. durch Fällen gewonnen und nach dem Auswaschen getrocknet. Im ganzen sind folgende Präparate untersucht worden:

Sulfide: PbS, Ag_2S, CuS, CoS, SnS, Bi_2S_3 FeS_2.
Chloride: $AgCl$, $PbCl_2$.
Jodide: AgJ, PbJ_2, CdJ_2.
Sulfate: Ag_2SO_4, $PbSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$.
Oxyde: PbO, Fe_2O_3, CuO, CdO.

Außerdem wurden noch eine Anzahl von Nitraten, Carbonaten, Oxalaten usw. untersucht, die aber alle isolierten.

Die Wahl der Substanzen geschah anfänglich nach folgenden Gesichtspunkten: Erstens wurden solche Stoffe gewählt, welche als Kristall eine Detektorwirkung zeigen, und zweitens solche, die beim Komprimieren eine feste Form annehmen. Späterhin wurde die Zahl der Stoffe nach den im Verlauf der Arbeit sich ergebenden Fragen erweitert.

Die Stoffe wurden im Mörser gleichmäßig zerpulvert und in einer Presse zu festen Pastillen zusammengepreßt. Selbstverständlich wurde die Presse vor jedem Mal sorgfältig gereinigt und der Stempel abgeschmirgelt. Da die bei geringem Druck gepreßten Pastillen in mehrere Scheiben zerfielen, mußten die Präparate im Schraubstock möglichst stark zusammengepreßt werden. Dann waren sie aber auch so fest, daß man sie sogar mit der Feile bearbeiten konnte. Besonders hart waren Pastillen aus Ag_2S und CuS.

Das Verzeichnis der untersuchten Kristalle. Die Kristalle waren von Krantz in Bonn bezogen. Im ganzen wurden folgende 17 Kristalle untersucht:

1. Silberglanz, Freiberg, Sachsen,
2. Kupferglanz, Butte, Montana,
3. Kupferglanz, Eisenfeld, Siegen,
4. Kupferkies, Moonto, Südaustralien,
5. Kupferkies, Siegen,
6. Glanzkobalt, Riddarhyttan, Schweden,
7. Glanzkobalt, Kobalt, Ontario,
8. Kobaltnickelkies, Littfeld, Westfalen,
9. Kobaltnickelkies, Schwabengrube, Müsen,
10. Zinnkies, St. Agnes, Cornval,
11. Bornit, Afrika,
12. Bornit, Butte, Montana,
13. Schwefelkies, U.S.A.,
14. Schwefelkies, Schweiz,
15. Eisenpyrit,
16. Wismutglanz, Brasilien,
17. Bleiglanz.

Die Mineralien wurden teils direkt in den Detektor geschraubt, teils in Stanniolpapier

gewickelt, oder auch mit einem Lot in Messingnäpfchen befestigt, je nachdem es sich vorteilhafter erwies. Überall wurde danach gestrebt, den Widerstand möglichst klein zu machen. Nur beim Wismutglanz gelang es trotz allem selbst bei 60 Volt nicht, einen Ausschlag zu erhalten.

Die Versuche.

Silberglanz und Silbersulfidpulver. Beide Materialien verhalten sich, wie die Untersuchung ergab, ganz gleich, so daß sie gemeinsam behandelt werden können. Schaltet man

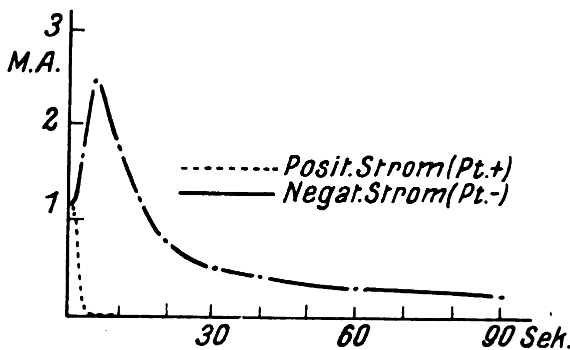


Fig. 1.

den positiven Strom ($Pt +$) ein, so erhält man gar keinen, bei höheren Spannungen nur einen sehr kleinen Ausschlag. Der negative Strom ($Pt —$) ist dagegen viel größer. Kommutiert man aber, nachdem $Pt —$ gewesen ist, so erhält man auch einen positiven Ausschlag, der jedoch sofort auf Null bzw. einen kleinen Wert zurücksinkt. Diese Vorgänge kann man beliebig oft wiederholen. Dabei zeigt es sich, daß auch der negative Ausschlag durch einen vorangegangenen positiven Strom begünstigt wird. Dieser Einfluß ist aber, den geringen positiven Stromstärken entsprechend, viel kleiner. Läßt man den negativen Strom längere Zeit hindurchfließen, so ändert sich dessen Stromstärke: sie steigt erst ein wenig, um nachher wieder zu fallen. Der Abfall des negativen Stromes tritt jedesmal in Erscheinung, unabhängig davon, ob der positive Strom vorher eingeschaltet gewesen war oder nicht. Ein Beispiel der Stromänderung mit der Zeit ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Die positive Kurve ($Pt +$) konnte nicht beobachtet werden, da die Veränderung zu schnell vor sich geht. Die Veränderungen des negativen Stromes mit der Zeit sind bei verschiedenen Präparaten verschieden. Einmal verläuft der erste Aufstieg sehr schnell, so daß die Kurve gleich mit dem größten Wert beginnt. Das andere Mal wird das Maximum nur langsam erreicht. Auch der Abstieg kann schnell und auch langsam vor sich gehen, so daß das Maximum bald scharf ausgeprägt erscheint, bald wiederum sehr lang gezogen ist. Mannigfaltige Versuche mit verschiedenen und verschieden befestigten Präparaten haben ergeben, daß die Form der Kurve hauptsächlich durch die Art des Kontaktes, d. h. nicht des Platinkontaktes, sondern der Kontaktfläche bei der Befestigung des Materials im Detektor, bedingt wird. Sie ist steiler, wenn ein Silbersulfidzylinder direkt zwischen die Schrauben des Detektors eingepreßt wird, länger ausgezogen, wenn der Zylinder in Metallfolie gewickelt ist; und am längsten bei den in Messingnäpfchen gepreßten Pulvern. Bei dem hier (Fig. 1) angeführten Beispiel war der Kontakt kein besonders guter, da ein Silbersulfidzylinder nur ganz leicht in eine ringförmige Kupferfassung hineingedrückt worden war.

Da die Ausschläge beim Silbersulfid nicht konstant sind, ist es nicht leicht, eine Stromspannungskurve aufzunehmen. Man mag noch so schnell beobachten, stets ist nach einem negativen Strom der nachfolgende positive Ausschlag größer, als wenn diese zweite Ablesung zuerst erfolgt wäre. Daher wurden für die positiven Ausschläge die Werte genommen, auf die der Ausschlag zurückging: Derselbe Wert hätte sich ergeben, wenn keine negative Belastung vorausgegangen wäre. Beim negativen Ausschlag wurde gewartet, bis dieser den maximalen, meist länger andauernden Wert erreicht hatte, und dann dieser Ausschlag notiert.

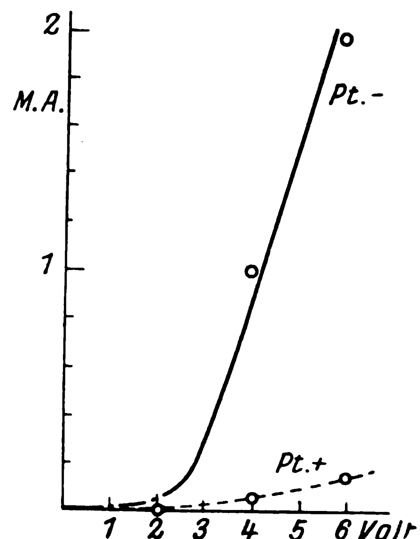


Fig. 2.

Auf diese Weise wurde die in Fig. 2 wiedergegebene Charakteristik erhalten; die Charakteristik von Silberglanz ist mit der von Silbersulfidpulvern (Fig. 2) identisch.

Wird ein Stück Silbersulfid zwischen zwei gleichgroße Elektroden gepreßt, so erhält man bei beiden Stromrichtungen Ausschläge, die langsam kleiner werden, und zwar beiderseits ganz gleichmäßig. Die Stromstärken sind in diesem Fall in beiden Richtungen gleich.

Weitere Versuche wurden angestellt, um den Einfluß des Druckes an der Kontaktstelle festzustellen. Dabei wurde folgendermaßen verfahren. Auf die Feder, welche den Platindraht enthielt, wurde ein Gewichtsstück gelegt; sollte ein anderes darauf gebracht werden, so wurde das erste etwas zurückgeschoben, dann das zweite Gewicht darauf gelegt, und dann das erste schließlich abgenommen. Auf diese Weise erreichte man es, daß ein und derselbe Punkt untersucht wurde. Ein Einfluß des Druckes konnte beim Silbersulfid nicht festgestellt werden, nur wurden die Ströme etwas stärker, weil die Berührung eine innigere war. Es zeigten sowohl der Silberglanz, als auch das gepreßte Silbersulfidpulver auch unter Druck das oben beschriebene Verhalten.

Eine Reihe von Versuchen wurden angestellt, um den Einfluß der Temperatur festzustellen. Zu dem Zweck wurde der ganze Apparat im elektrischen Ofen langsam erhitzt und der Strom von Zeit zu Zeit gemessen.

Tabelle I.

Ag_2S.

Spannung 0,6 Volt.
Stromstärke in M.A.

Temperatur	Negativer Strom	Positiver Strom
25° C	— 1,8	+ 2,5 fällt bis 0
58	— 2,2	+ 7,5 „ „ 0
83	— 3,5	+ 10 „ „ 0
94	— 5,8	+ 13 „ „ 0
114	— 11	+ 20 „ „ 0,5
173	— 17	+ 17 „ „ 1,3
182	— 17	+ 17
210	— 21	+ 21
145	— 13	+ 15 „ „ 0,3
114	— 8,4	+ 18 „ „ 0,2
78	— 5,9	+ 17 „ „ 0
25	— 2,3	+ 2,3 „ „ 0

Man ersieht aus der Tabelle I, daß die Ströme bei einer Temperatursteigerung stärker werden und daß die Unipolarität bei etwa 180° verschwindet. Beim Abkühlen verhalten sich positive und negative Ströme aber wieder ungleich.

Die beschriebenen Versuche legten die Vermutung nahe, daß wir es hier mit einer durch den Strom hervorgerufenen elektrolytischen Polarisation zu tun haben. Hierfür spricht besonders die Tatsache, daß es stets eine gewisse Zeit dauerte, bis die Polarisation sich ausbildete. Als einen zwingenden Beweis kann man den Versuch ansehen, bei dem das Stück Silbersulfid zwischen gleichgroße Elektroden gepreßt wurde: die Ströme nahmen auch mit der Zeit ab, zeigten aber keine Unipolarität mehr[1]). Die Erklärung für die obigen Betrachtungen folgt später. Zuvor sollen noch die Versuche mit den sich analog verhaltenden Präparaten behandelt werden.

Glanzkobalt, Kobaltnickelkies und Kobaltsulfidpulver. Der Widerstand dieser Stoffe ist groß. Um mit kleineren Spannungen auszukommen, wurde das Pulver daher in eine möglichst dünne Scheibe gepreßt. Von den Mineralien wurden kleine Stücke verwandt, die mit Lot in Messingnäpfchen befestigt wurden. Das Pulver zeigte ein Verhalten, das dem des Silbersulfids sehr ähnlich ist: große und beständige negative Ausschläge, positive Ausschläge nur nach vorhergegangener negativer Belastung. Die positiven Ausschläge beginnen unmittelbar nach dem Einschalten sofort wieder zu fallen, gehen jedoch nicht so stark in der Richtung auf Null zurück, wie dieses beim Silbersulfid der Fall war. Darin liegt aber auch der einzige Unterschied. Von einer gesonderten Behandlung wird daher abgesehen und auf die beim Silbersulfid gemachten Erklärungsversuche verwiesen. Glanzkobalt verhielt sich wie das Kobaltsulfidpulver, nur ging der positive Ausschlag noch weniger zurück; das Bevorzugen der negativen Stromrichtung war aber ganz deutlich ausgesprochen. Kobaltnickelkies zeigte keine Unipolarität, sondern gab stets konstante Ausschläge nach beiden Richtungen.

Zinnkies und Zinnsulfidpulver. Beide Stoffe zeichnen sich durch ihren besonders großen Widerstand aus. Trotzdem gelang es festzustellen, daß beim Zinnsulfidpulver der negative Ausschlag größer ist, der positive tritt nur nach vorhergehender Belastung auf und geht alsbald auf Null zurück. Das Zinnsulfidpulver gehört auch zum Typus Silbersulfid. Zinnkies zeigte keine Unipolarität.

Haloidsalze. Untersucht wurden PbJ_2, $PbCl_2$, AgJ, $AgCl$, KJ, CdJ_2. Von diesen Stoffen konnten nur mit AgJ größere Ströme erhalten werden. Bei KJ konnte noch ein dem AgJ ähnliches Verhalten festgestellt werden, die

1) Streintz und Wesely, Physik. Zeitschr. **21**, 321, 1920 haben am Silberglanz auch mit gleichgroßen Elektroden unipolares Verhalten beobachtet. Bei ihnen wird aber der Kristall — „wie ein Wagen zwischen Puffern" — von beiden Seiten mit losem Kontakt gehalten. Dadurch werden die Verhältnisse noch komplizierter. Jedenfalls spricht die Feststellung, daß bei nur einseitigem losem Kontakt die Wirkung verschwinde, sehr gegen ein unipolares Verhalten.

anderen isolierten bei den angewandten Spannungen vollkommen. Die Untersuchung beschränkte sich hauptsächlich auf AgJ. Dieses verhielt sich im wesentlichen identisch mit Ag_2S. Der negative Strom ist stets viel größer. Kommutiert man, nachdem die Pt—-Spitze negativ gewesen war, so erhält man anfangs einen großen positiven Strom, der aber sofort auf Null sinkt. Bei höheren Temperaturen werden die Stromgrößen von der Richtung unabhängig, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle II.

AgJ.

Spannung 2 Volt.
Stromstärke in M.A.

Temperatur	Negativer Strom	Positiver Strom
25° C	— 0,7	+ 0,8 fällt bis 0
59	— 0,8	+ 0,7 „ „ 0
80	— 1,0	+ 1,0 „ „ 0
108	— 1,3	+ 1,0 „ „ 0,2
136	— 1,8	+ 1,3 „ „ 0,3
170	— 3,3	+ 1,7 „ „ 0,5
188	— 23	+ 23 „ „ 1,7
195	— 37	+ 37
204	— 37	+ 37
174	— 18	+ 18 „ „ 0,8
126	— 0,7	+ 0,7 „ „ 0,1
80	— 0,2	+ 0,2 „ „ 0

Da die Erscheinungen beim AgJ mit dem bei Ag_2S ausführlich mitgeteilten identisch sind, erübrigt sich eine weitere Beschreibung.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Beobachtungen zu erklären seien. Nach Tubandt[1]) leiten Ag_2S und AgJ bei Temperaturen über 180° elektrolytisch; dabei wandert nur das positive Ag-Ion. Daß auch bei gewöhnlicher Temperatur die Leitung eine elektrolytische ist, kann wohl mit Sicherheit angenommen werden. Um diese Tatsachen zu erklären, hat G. C. Schmidt[2]) die Hypothese aufgestellt, daß die Salze, wie solches für wässerige Lösungen bewiesen ist, aus größeren Komplexen bestehen, also z. B. Cadmiumjodid aus $(CdJ_2)_n$. Diese Komplexe zerfallen in Cd^+ und $Cd_{n-1}J_{2n}^-$ und von denen wandert wegen seiner kleinen Masse nur das erste. Bei niederen Temperaturen haben wir ein festes Kristallgitter; der ganze Kristall bildet ein Molekül. Bei höheren Temperaturen zerfällt der Kristall in Molekularaggregate, die eventuell in Ionen dissoziieren. Je höher die Temperatur ist, um so stärker ist der Zerfall, und, indem sich aus jedem Molekularaggregat zwei Ionen bilden, nimmt die Leitfähigkeit stark zu.

Also hätten wir auch beim Silberjodid Aggregate $(AgJ)_n$, die in Ionen zu Ag^+ und $Ag_{n-1}J_n^-$ dissoziieren. Auch diese Aggregate können bei Erhöhung der Temperatur in kleinere Molekularaggregate zerfallen, diese dissoziieren und die Zahl der Ionen nimmt stark zu.

Die Vorgänge im Detektor bei ungleichen Elektroden stellen sich nun auf Grund der Annahmen von G. C. Schmidt folgendermaßen dar. Ist die Spitze positiv geladen, so werden die positiven Ionen von ihr fortgetrieben, die die Spitze unmittelbar berührenden negativen Ionen geben ihre Ladung ab. Die entfernter liegenden können aber, da sie ja nicht wandern, überhaupt nicht zur Spitze gelangen. Dadurch entsteht an der Spitze ein Überschuß negativer Ladungen, durch den die positiven Ionen zurückgehalten werden — und der Strom sinkt auf Null. Ist die Spitze negativ geladen, so wandern die +-Ionen aus der ganzen Masse des Elektrolytes zur Spitze. Ihre Konzentration wächst hier also und eine dadurch hervorgerufene Polarisation kann den Strom schwächen. Da aber fortdauernd Ionen nachströmen können, kann der Strom wohl schwächer werden, aber er kann niemals auf Null herabsinken. Wird, nachdem die Spitze negativ geladen war, kommutiert, so wird die große Anzahl +-Ionen, die sich an der Spitze angesammelt hat, von ihr fortgetrieben und es fließt, so lange der Vorrat reicht, ein starker Strom. Er muß aber auf Null sinken, sobald alle überflüssigen +-Ionen fortgewandert sind und die daher auftretende negative Ladung ein weiteres Abwandern der +-Ionen verhindert. So findet das in Fig. 2 wiedergegebene Verhalten des Ag_2S, sowie AgJ, CoS und SnS seine Erklärung. Der anfängliche Anstieg erklärt sich wahrscheinlich aus der Stromwärme. Ist die Stromwärme auch gering, so ist doch die Stromdichte, besonders in unmittelbarer Nähe der Spitze, recht beträchtlich. Beim AgJ findet der Anstieg möglicherweise seine Erklärung durch ein geringes Abscheiden von Jod; dieses steigert, wie G. G. Schmidt[1]) und Bruhns[2]) bewiesen haben, die Leitfähigkeit von AgJ stark.

Wendet man als Elektroden größere Platten an, so hört die Unipolarität auf (vgl. S. 853). In diesem Fall ändert sich die Konzentration bei den kleinen benutzten Strömen nur sehr wenig und infolgedessen ist die Polarisation, welche die Unipolarität bedingt, klein.

Bleiglanz und Bleisulfidpulver. Der Bleiglanzkristall gab sehr unregelmäßige Resul-

1) Tubandt, Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 362, 1920.
2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75, 337, 1924; Zeitschr. f. Elektrochemie 30, 440, 1924.

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75, 357, 1924.
2) Bruhns, Diss. Münster 1925.

tate. In Punkten, die unmittelbar nebeneinander lagen und an denen äußerlich kein Unterschied zu erkennen war, kehrte sich der Strom um, was übrigens auch bereits von Székely[1]) und Huizinga[2]) beobachtet worden ist. In den

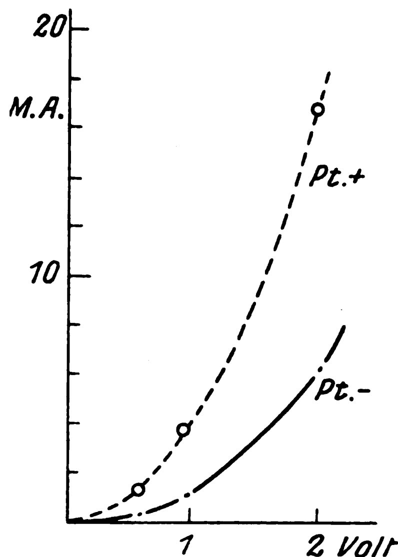


Fig. 3.

weitaus meisten Fällen war jedoch der positive Strom ($Pt +$) größer als der negative, so daß Székely[3]) dieses als das normale Verhalten des Kristalls bezeichnet. Beim Bleisulfidpulver waren die Resultate viel regelmäßiger, sonderbarerweise erwies sich hier stets der negative Strom als der größere. Dieser Gegensatz kommt in den für die beiden Stoffe typischen Charakteristiken (Fig. 3 u. 4) zum Ausdruck.

Zuerst wurde untersucht, ob beim gepreßten Bleisulfid der Detektor an Wirksamkeit verliert, wenn der lose Kontakt durch einen festen ersetzt wird, wie dies beim Bleiglanz seit langer Zeit schon bekannt ist. Zu diesem Zweck wurde, wie beim Bleisulfid, der Druck auf die Spitze vermehrt. Es zeigte sich ausnahmslos, daß der Strom von der Richtung unabhängig wird und sich proportional der Spannung verändert, sobald der Druck einen bestimmten Betrag erreicht hat. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß nur die Oberflächenschicht die Unipolarität bedingt. Wurde die Pastille an einer Stelle graphitiert, so gehorchte sie auch dem Ohmschen Gesetz. Dies Resultat stimmt mit den Beobachtungen an Kristalldetektoren überein, daß ein Detektor, bei dem die Kristallfläche verkupfert oder platiniert ist, seine Gleichrichterwirkung einbüßt.

Weitere Versuche zeigten, daß zu starke Ströme einen Zusammenbruch des Detektors hervorrufen: auch in dieser Hinsicht verhielten sich der Kristall und die Pulver gleich. Allerdings konnte in einzelnen Fällen durch starke, aber nur sehr kurze Zeit dauernde Ströme die Unipolarität mancher Pulverpräparate auch gesteigert werden. Diese Wirkung einzelner starker Stromstöße war unabhängig von der Stromrichtung. Sie rührt von der Stromwärme her. Wie später gezeigt werden soll, können Bleisulfidpräparate unter bestimmten Verhältnissen gerade durch Erhitzen verbessert werden. — Es sei noch erwähnt, daß die unipolaren Eigenschaften bis zu Stromstärken von $6 \cdot 10^{-6}$ Amp. herab verfolgt werden konnten. Zu diesem Zweck wurde ein empfindliches Galvanometer $6 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro S.T. verwendet.

Bei den Versuchen mit dem Bleisulfidpulver fiel es auf, daß verschiedene Präparate sich qualitativ wohl gleich, aber quantitativ recht verschieden verhielten; es konnte dies immerhin noch von Verunreinigungen herrühren. Daher wurden aus reinstem Ausgangsmaterial PbS-Pulver gefällt, sorgfältig gewaschen, im Trockenschrank bei etwa 120° getrocknet, dann gleichmäßig zerrieben, durchgesiebt und möglichst stark mit einem glattpolierten Stempel

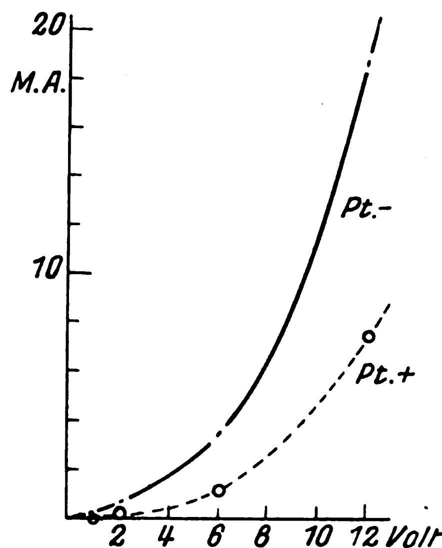


Fig. 4.

gepreßt. Man erhielt so ganz glatte, schwach spiegelnde Bleisulfidoberflächen, die auch ohne vorhergegangene Stromstöße eine größere Gleichrichterwirkung besaßen. Die Charakteristik eines solchen Präparates (Fig. 5) unterscheidet sich

1) Székely, l. c. S. 735.
2) Huizinga, l. c.
3) Székely, l. c. S. 741.

in bezug auf die Größe der Unipolarität nicht von der technischer Bleiglanzdetektoren, und in der Tat war das Präparat beim Hören in einer Empfangsanordnung zum mindesten einem gewöhnlichen Kristalldetektor gleichwertig. Gegen Strombelastung erwiesen sich die Präparate sogar weniger empfindlich als die Kristalle. Infolge der Gleichmäßigkeit der Oberfläche konnte bei den Bleisulfidpräparaten auch eine viel gleichmäßigere Wirkungsweise als bei den Kristallen erzielt werden. Wenn die Präparate aber aus verschiedenen Fällungen herrührten, ergaben sich allerdings noch beträchtliche Unterschiede. Diese konnten jedoch nicht mehr auf Verunreinigungen beruhen, da das Ausgangsmaterial

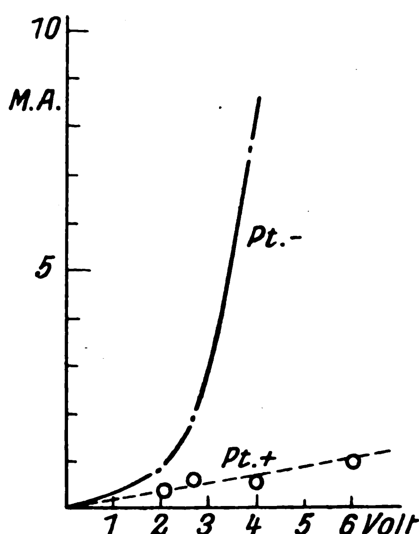


Fig. 5.

ja in allen Fällen das gleiche war. Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, wurden die Unterschiede durch verschieden starke Erwärmung beim Trocknen verursacht.

Es war bereits erwähnt worden, daß ein Präparat von geringer Unipolarität stellenweise durch starke Ströme verbessert werden kann. Um die elektrolytische und thermische Wirkung des Stromes zu trennen, wurde nun zuerst untersucht, wie sich die Bleisulfidpräparate bei länger dauernder Belastung mit schwachem Strom, also Ausschaltung der Erwärmung, verhalten. Über das Verhalten der Kristalle in dieser Hinsicht lag bereits ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial vor[1]). Es wurde also bei einem Bleisulfidpräparat zunächst an einer Stelle eine Stromspannungskurve aufgenommen, dann 3 Minuten mit Strom belastet und dann die Kurve abermals aufgenommen. Bei einer Belastung des Kontaktes mit schwachem negativen Strom (*Pt* —) wurde stets dasselbe Verhalten beobachtet, für das in der Tabelle III ein typisches Beispiel angeführt sein möge.

Tabelle III.

Spannung in Volt.
Negativer Strom in M.A.
Positiver Strom in M.A.

Vor der Belastung			Nach der Belastung		
1	2	4	1	2	4
— 0,35	— 1,2	— 4,0	— 0,32	— 0,97	— 3,5
+ 0,05	+ 0,25	+ 1,1	+ 0,12	+ 0,33	+ 1,2

Wie man sieht, ist der negative Ausschlag, nachdem ein Strom von 1,2 Milliamp. innerhalb 3 Minuten hindurchgegangen war, kleiner geworden, der positive größer. Die allmähliche Abnahme des negativen Ausschlages mit der Zeit konnte während des Stromdurchganges verfolgt werden. Alle Veränderungen sind sehr gering. Bei einer Belastung mit positivem Strom tritt das entgegengesetzte Verhalten ein: der positive Ausschlag wird kleiner, der negative etwas größer. Die Unipolarität ist also nach der Belastung etwas gewachsen. Bei der positiven Belastung treten aber die Vorgänge nicht so regelmäßig auf, wie bei der negativen, insbesondere bleibt das Fallen des positiven Stromes oft aus. Das ganze Verhalten deutet auf den Einfluß einer geringen langsam entstehenden Polarisation hin, die den Haupteffekt, die Unipolarität, überlagert. Kurz zusammengefaßt hat sich also ergeben: ein negativer Strom (*Pt* —) verschlechtert die gleichrichtende Wirkung des Bleisulfiddetektors, ein positiver Strom (*Pt* +) verbessert sie. Bei Székely[1]) gilt allerdings das Entgegengesetzte: der positive Strom, vom Graphit (statt Platin) durch das Innere des Detektors zum Bleiglanz, verschlechtert, und der negative Strom verbessert. Da aber beim Bleiglanz auch die Detektorwirkung das entgegengesetzte Vorzeichen hat, liegt hierin gerade die Übereinstimmung. Es wird also bei beiden, sowohl beim Pulver, als auch bei dem Kristall, die Gleichrichterwirkung von einer geringen Polarisation überlagert.

Die Erscheinungen werden aber dadurch noch verwickelter, daß sowohl beim Bleiglanz, als auch bei den Pulvern „Schleifencharakteristiken" auftreten. Man versteht hierunter die Tatsache, daß die Unipolarität das Vorzeichen beim Übergang von schwächeren zu stärkeren Strömen ändert. In einem solchen Fall kreuzen die positiven und negativen Äste der Strom-

1) Székely, l. c. S. 746.

1) Székely, l. c., S. 747.

spannungskurven einander, wie die Fig. 6 zeigt. Die ausgezogene Kurve entspricht dem negativen Strom, die unterbrochene dem positiven. Von der strichpunktierten Kurve wird später die

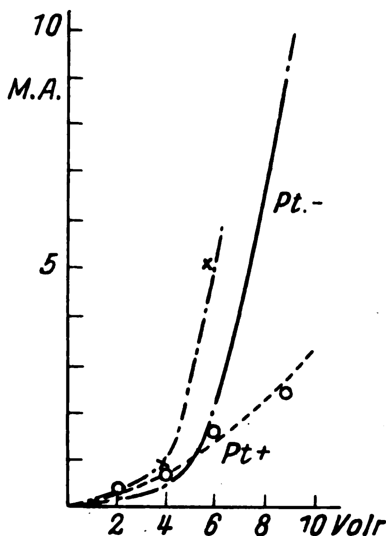


Fig. 6.

Rede sein. Es galt nun zunächst eine Erklärung für diese Schleifencharakteristiken zu erhalten, um ein Mittel zu finden, diese störende Komplikation zu beseitigen. Wie es sich erwies, wird sie durch eine Feuchtigkeitsschicht verursacht. Beim Aufnehmen der vielen Charakteristiken war es aufgefallen, daß im Fall einer Schleifencharakteristik die Ausschläge, besonders die negativen, im ersten Augenblick stark zurückgehen, während dies sonst beim Bleisulfidpulver nur selten und in viel geringerem Maße vorkam. Notierte man die Werte, auf die der Ausschlag zurückging, so erhielt man die ausgezogene Kurve (Fig. 6). Beobachtet man dagegen möglichst schnell die anfänglichen Werte der negativen Ausschläge, so erhielt man die mit Kreisen bezeichneten Punkte, die zusammen die strichpunktierte Kurve ergeben. Dieses Verhalten deutet auf eine sofort nach dem Stromschluß einsetzende bedeutendere Polarisation hin. Durch die entstehende Polarisations-Zusatzspannung wird die negative Kurve etwa um 1,5 Volt nach rechts verschoben. Die Punkte $2V$ und $4V$ der strichpunktierten Kurve müssen sicher noch etwas höher liegen: während der Ablesung hatte die Wirkung der Polarisation bereits begonnen. Diesem Verhalten der negativen Ausschläge würde ein Steigen der positiven Werte und eine Verschiebung der positiven Kurve nach links entsprechen, was auch in der Tat beobachtet wird. Der Gedanke, daß es sich hierbei um einen elektrolytischen Vorgang in einer Flüssigkeitsschicht handeln müsse, wurde durch folgende Beobachtungen nahegelegt: Beim ersten Anlegen einer Spannung von 6 Volt wurden z. B. in einem Fall die Ausschläge — 2, + 5 S.T. abgelesen, also der positive Strom war größer; dann wurden 9 Volt angelegt und — 25, + 12 abgelesen. Wurde nun erneut 6 Volt eingeschaltet, so erhielt man die Ausschläge — 8, + 5, also jetzt einen größeren negativen Strom. Nur die Belastung mit stärkerem Strom (bei 9 Volt) konnte diese Veränderung hervorgerufen haben. Da dieselbe Wirkung außerdem von Strömen beider Richtungen in gleicher Weise ausgelöst wurde, lag es nahe, an das Verdampfen einer Feuchtigkeitshaut durch die Stromwärme zu denken. Selbstverständlich wird die Kontaktstelle durch jegliche, auch kleinere Ströme in dieser Weise beeinflußt, und dies ist wohl auch der Grund, weshalb sich mitunter Kurven, wie die in der Fig. 7 gezeichneten, ergeben. Hierbei ist von kleineren Spannungen beginnend, bei jedesmaligem Kommutieren zu höheren Spannungen übergegangen worden. Bei + 6 Volt ist die Feuchtigkeitsschicht scheinbar noch vorhanden gewesen, bei — 6 Volt dagegen nicht mehr. Daher erhalten wir eine beginnende Schleife, die in eine normale Charakteristik übergeht.

Ein direkter Beweis dafür, daß die Annahme einer Feuchtigkeitsschicht richtig ist,

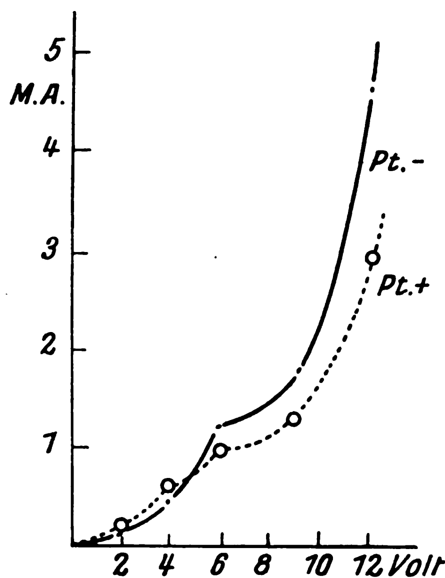


Fig. 7.

konnte durch eine Untersuchung von Präparaten im geschlossenen Raum bei abwechselndem Hindurchleiten feuchter und trockener Luft erbracht werden. Das Präparat zeigte anfänglich

eine Schleifencharakteristik, wie die in Fig. 6. Dann wurde evakuiert und langsam durch $CaCl_2$, H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknete Luft hineingeleitet. In dieser stand das Präparat ungefähr 12 Stunden: die Schleife war verschwunden, desgleichen das Sinken der negativen Ausschläge. Nun wurde wieder feuchte Luft angewandt, und nach 2 Stunden erscheint abermals die Schleifencharakteristik. Somit erweisen sich zur Erklärung der Schleifencharakteristiken die Annahmen von Székely und Huizinga verwendbar, während sie, wie bereits (S. 850) ausgeführt, zur Erklärung der gesamten Detektorwirkung, meines Erachtens, nicht ausreichten. Es konnte noch gefragt werden, ob die Feuchtigkeit sich nur an der Oberfläche befinde, oder vielleicht das ganze Präparat durchsetzte. Um diese Frage zu entscheiden galt es, die Oberfläche in einem völlig trockenen Raum zu entfernen.

Zu dem Zweck wurde der in Fig. 8 abgebildete Apparat benutzt. In ein zylindrisches

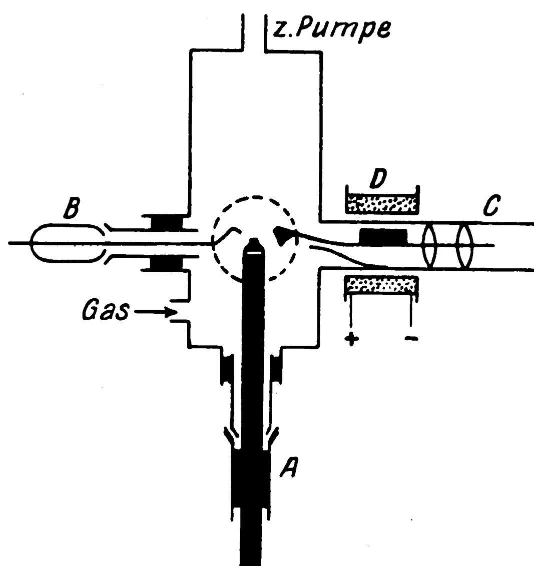


Fig. 8.

Gefäß aus Blech mündeten 7 Ansatzrohre: 2 zur Gaszuführung, 2 mit Schliffen zur Stromzuführung A und B, 2 mit Fenstern zur Beobachtung des Kontaktes und ein Ansatzrohr für den Schabemechanismus. Der eine Schliff (A) trug ein 1 cm dickes Kupferrohr, an dessen Ende das Präparat mit Lot befestigt wurde. Beim Drehen des Schliffes kamen immer neue Stellen der Oberfläche zur Kontaktbildung. Der andere Schliff (B), dessen Achse nicht durch das Präparat ging, enthielt die Detektorspitze aus Platin. Beim Drehen des Schliffes wurde die Spitze gehoben und das Präparat war dann frei zum Schaben. Das Schaben erfolgte mit einem Dreikantprisma aus Stahl, das an einem Ende eines Messingstabes befestigt war. Am anderen Ende des Stabes war die Führung und in der Mitte des Stabes ein Stück Eisen angebracht. Dieses konnte durch Bewegen der stromdurchflossenen Spule hin und her bewegt werden. Eine Feder regulierte das Auftreffen des Prismas auf das Präparat.

In diesen Apparat wurde ein Präparat gebracht, das die typische Schleifencharakteristik zeigte; nachdem man die Oberflächenschicht durch Schaben entfernt hatte, war die Schleife vollständig verschwunden, ein Beweis, daß sich die Feuchtigkeitsschicht nur an der Oberfläche befindet. Der folgende Versuch bestätigt dies Ergebnis. Ein Präparat mit Schleifencharakteristik wurde in einen trockenen Raum gebracht — es verlor dann nach einiger Zeit diese Eigentümlichkeit; ein zweites wurde in der Zimmerluft aufbewahrt: es behielt seine Schleifencharakteristik unverändert bei. Dieses letzte Präparat wurde nun zerstoßen, im Trockenschrank getrocknet und wieder gepreßt: die Schleife war aus der Charakteristik verschwunden. Dasselbe wurde dann bei anderen Präparaten auch durch Trocknen des fertigen Präparates im Trockenschrank erreicht.

Die Schleifencharakteristik hat also mit der eigentlichen Detektorwirkung nichts zu tun. Das geht schon mit Sicherheit daraus hervor, daß das PbS-Pulver an sich keine oder nur eine ganz geringe Polarisation aufweist. Da die Ursache der Schleifencharakteristik aufgefunden war, wurden im folgenden nur ganz trockene Präparate, die diese Eigentümlichkeit nicht zeigten, untersucht.

Bei Anstellung der Versuche war es aufgefallen, daß die Präparate, welche bei höherer Temperatur, z. B. durch Erhitzen über einer Flamme, getrocknet waren, sich anders verhielten, als die, welche nur durch P_2O_5 getrocknet waren. Es galt also jetzt die Veränderungen, die durch das Erhitzen verursacht werden, von denen, die durch das Trocknen hervorgerufen werden, zu isolieren. Da die gefällten Pulver beim Trocknen bereits erwärmt worden waren, wurden jetzt Bleiglanzkristalle zerstoßen, im Mörser zu feinem Pulver zerrieben und gepreßt. Eine Reihe so hergestellter Präparate zeigten alle ein in bezug auf die Stromrichtung fast indifferentes Verhalten, d. h. die Unipolarität des Kristalls war verschwunden. Gerade solche indifferente Präparate waren zur Untersuchung des Wärmeeinflusses sehr geeignet. Sie wurden verschiedenen Behandlungen unterworfen: teils erwärmt, teils in P_2O_5 getrocknet; einige Präparate wurden zur Kontrolle

unbehandelt gelassen. Die Untersuchung ergab, daß nur die erwärmten Präparate eine starke Gleichrichterwirkung gewonnen hatten, und zwar wurde, wie beim gefällten Bleisulfidpulver, der negative Strom besser hindurchgelassen. Alle anderen Präparate zeigten keine wesentlichen Veränderungen. Auch sie konnten aber durch Erwärmen in stark unipolar wirkende Präparate verwandelt werden. Nachdem so der Einfluß einer bloßen Erwärmung als zu Recht bestehend erkannt worden war, wurde dazu geschritten, diesen Einfluß bei einer allmählichen Erwärmung im elektrischen Ofen näher zu untersuchen. Zuerst wurden die erwähnten Präparate aus zerpulvertem und nachher wieder gepreßtem Bleiglanz vorgenommen.

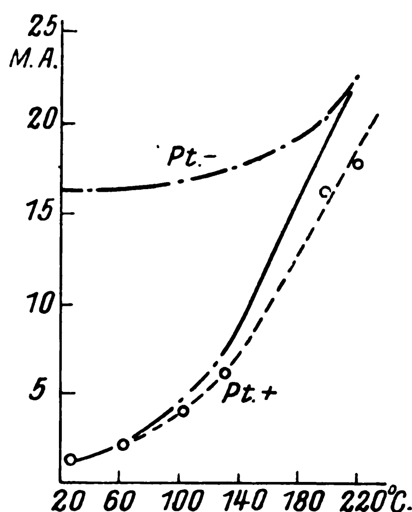


Fig. 9.

Ihr Verhalten bei steigender Temperatur ist aus den beigefügten Kurven (Fig. 9) ersichtlich. Zuerst steigt die Stromstärke in beiden Richtungen gleicherweise an, so daß bis 140^{0} keine Unipolarität zu bemerken ist; dann nimmt der negative Strom mehr zu als der positive. Bei der Abkühlung bleiben die starken negativen Ströme bestehen (in der Figur durch —·—·—· gekennzeichnet), während die positiven Ströme dieselben sind, wie beim Aufstieg. Der absteigende Ast der positiven Stromstärken ist daher in der Figur gar nicht gesondert aufgenommen worden.

Man erkannte also erstens, daß von etwa 150^{0} an Veränderungen[1]) stattfinden müssen, welche eine Unipolarität in dem vorher indifferenten Präparat hervorrufen, und, zweitens, daß die so entstandene Unipolarität auch nach der Abkühlung bestehen bleibt. Es liegt nahe, diese Veränderung als mit der identisch anzunehmen, welche Streintz[1]) bei der Beobachtung des Widerstandes von Bleiglanz gefunden hat: er schließt aus seinen Versuchen auf die Entstehung einer metastabilen Modifikation des Bleisulfides. Dabei fand Streintz, daß die Umwandlung nach viermaligem Erwärmen auf 220^{0} beendet war, und weiter keine Änderungen mehr eintraten. Auch bei meinen Untersuchungen erhielt ich nach 2 oder 3 vorhergegangenen Erwärmungen keine Veränderungen mehr. Um nachzuweisen, daß die Erwärmung bis zu einer Temperatur von ca. 150^{0} wesentlich sei, wurde noch folgendermaßen verfahren. Von 8 in ganz gleicher Weise hergestellten Präparaten wurde nach einem bestimmten Temperaturintervall immer wieder eins aus dem Ofen herausgenommen. Erst von höheren (ca. 150^{0}) Temperaturen an kamen beträchtlichere Werte der Unipolarität vor. Die Präparate zeigten, nach einer Woche wieder geprüft, dasselbe Resultat.

Auch Bleiglanzkristalle wurden in derselben Art und Weise untersucht. Während aber mit den gepreßten Präparaten in verschiedenen Fällen, wenn auch nicht ganz gleiche, so doch ähnliche Kurven erhalten wurden, waren die Variationen des Kontaktes am Kristall so stark, daß keine regelmäßigen Änderungen der Stromstärke mit der Temperatur beobachtet werden konnten. Bei der Untersuchung mehrerer Punkte vor und nach der Erwärmung wurde festgestellt, daß eine Veränderung der Oberfläche jedenfalls stattgefunden hatte. Vor der Erwärmung zeigte der Kristall fast durchweg die ihm eigentümliche Unipolarität: der positive Strom war größer; nach der Erwärmung war sein Verhalten von Stelle zu Stelle verschieden, dabei wurden auch, besonders an sichtbar aufgeplatzten Stellen, hohe Beträge der entgegengesetzten Unipolarität festgestellt: der negative Strom überwog bedeutend den positiven. An diesen Stellen verhielt sich der Kristall jetzt also so, wie das von ihm stammende, gepreßte und erhitzte Pulver, desgl. wie die gefällten und erhitzten Pulver. Eine besondere Besprechung der gefällten Pulver beim Erhitzen erübrigt sich, da diese sich nicht wesentlich von den aus Bleiglanzpulver gepreßten Präparaten unterscheiden. Waren sie bei 40^{0} getrocknet worden, so ließen sie den Strom in beiden Richtungen gleich gut durch; beim Erwärmen über 150^{0} trat dann die Unipolarität auf. Die hohen Unipolaritätsbeträge waren an die glatte spiegelnde Oberfläche der Präparate gebunden.

1) James erwähnt in einem Aufsatz (Phil. Mag. **49**, 681, 1925), den ich erst nach dem Abschluß meiner Arbeit gelesen habe, auch diesen Umwandlungspunkt.

1) Streintz, Ann. d. Phys. **9**, 877, 1902.

In bestem Einklang mit diesen Versuchen steht noch folgende Beobachtung an Bleisulfid, das durch Vermischen von geschmolzenem Schwefel und erhitztem Blei, also bei hoher Temperatur, dargestellt wurde. Die Präparate zeigten, im Detektor befestigt, sofort eine beträchtliche Unipolarität. Wie bei den aus gefälltem Pulver und aus Bleiglanzpulver hergestellten Präparaten wurde der negative Strom bevorzugt.

Es galt jetzt noch festzustellen, ob sich nicht vielleicht an der Oberfläche der Kristalle und Pulver eine besondere Schicht, welche die Unipolarität hervorruft, befinde. Zu diesem Zweck wurde ein Bleiglanzkristall mit Hilfe des oben beschriebenen Schabeapparats in trockenem N_2 geschabt und von Zeit zu Zeit untersucht. Nach häufigem Schaben (mehrere 100 mal) war jedoch keine Änderung mit Sicherheit wahrzunehmen. Als viele 1000 mal geschabt worden war, erschien die Unipolarität kleiner; doch konnte dieses Resultat nur aus Messungen über viele Punkte erschlossen werden, da die einzelnen Beobachtungen, wie wiederholt mitgeteilt, beim Bleiglanz sehr unregelmäßig sind. Da sich diese Änderung auf das Aufrauhen der Oberfläche zurückführen läßt[1]), kann man schließen, daß auf trockenen Bleiglanzkristallen jedenfalls keine besondere Schicht vorhanden ist, welche die Unipolarität hervorruft. Eine solche müßte ja schon nach ein paar Schabungen entfernt sein.

Beim erhitzten PbS-Pulver ergab sich das nämliche: hier waren die Resultate besonders sicher, da die Oberfläche von vorneherein glatt war. Die Ränder und Flächen des Präparats konnten mit einer Feile so geformt werden, daß das Stahlprisma des Schabeapparats auf der ganzen Fläche faßte. Auch der geringeren Härte wegen ließen sie sich besser als der Kristall schaben.

Diese Ergebnisse stehen mit den Beobachtungen in Einklang, daß auch an den Spaltflächen eines soeben gespaltenen Bleiglanzkristalles die Unipolarität sofort auftritt: eine chemische Umsetzung kann in der kurzen Zeit zwischen dem Spalten und der Anstellung des Versuches nicht erfolgt sein.

Diese Feststellungen waren um so mehr von Wert, als dünne Schichten von Bleisulfat und auch Bleioxyd Unipolaritätserscheinungen hervorzurufen imstande sind. Man kann auf einer frischen Bleifläche mit einem Tropfen Schwefelsäure eine dünne Sulfatschicht erzeugen. Im Detektor beachtet man mit dem so präparierten Blei folgendes eigenartige Verhalten. Bei kleinen Spannungen fließt kein Strom, da die Schicht isoliert. Geht man aber mit der Spannung langsam in die Höhe, so kommt man zu Strömen, die kurz vor dem Durchschlagen der Schicht auftreten. Während dieses Übergangsstadiums konnten bei schnellem Kommutieren in Abhängigkeit von der Stromrichtung verschieden große Ausschläge, also unipolares Verhalten, beobachtet werden. Dabei ließ $PbSO_4$ den positiven Strom leichter hindurch, die anderen Sulfate dagegen den negativen.

Trotz der scheinbaren Übereinstimmung zwischen $PbSO_4$ und dem Bleiglanz, haben diese Schichten jedenfalls mit der eigentlichen Detektorwirkung nichts zu tun: Wenn sie eine Rolle spielen würden, müßte doch auch das PbS-Pulver den positiven Strom bevorzugen, während tatsächlich das Entgegengesetzte der Fall ist. Sogar Präparate, denen künstlich vor dem Pressen $PbSO_4$-Pulver beigemischt worden war, verhielten sich, wie reines PbS, vorausgesetzt daß der $PbSO_4$-Gehalt nicht zu groß (über 12 Proz.) war. Auch eine Oxydation zu PbO während des Erhitzens, kann nicht die Ursache der Detektorwirkung sein. Wurde nämlich ein indifferentes PbS-Präparat in N_2 erhitzt, so trat die Unipolarität ganz ebenso auf, wie beim Erhitzen in Luft.

Ja es konnte nachgewiesen werden, daß durch stundenlanges Stehen in Luft bei 300^0 die Gleichrichterwirkung wieder vernichtet wurde, da das Präparat sich mit einer isolierenden Schicht, wohl PbO, überzog. In N_2 trat dieses nicht ein. Dadurch ist es bewiesen, daß gerade durch Oxydation die Unipolarität vernichtet wird; sie kann also in keinem Fall durch Oxydationsvorgänge erzeugt werden.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Abschnittes kurz zusammen:

1. Die Schleifencharakteristiken werden durch eine Polarisation in einer oberflächlichen Feuchtigkeitsschicht hervorgerufen. Verschwindet diese, so verschwindet auch die Schleife aus der Charakteristik des Bleisulfids.
2. Die eigentliche Detektorwirkung kann nicht auf eine Polarisation zurückgeführt werden.
3. Gepulverter Bleiglanz und gefälltes Bleisulfid lassen nach dem Pressen den Strom in beiden Richtungen gleich gut durch und gehorchen dem Ohmschen Gesetz.
4. Werden diese Präparate auf über 150^0 erhitzt, so tritt eine starke Unipolarität auf.
5. Die Unipolarität rührt nicht daher, daß sich eine oberflächliche Schicht von $PbSO_4$ bzw. PbO bildet.
6. Die Unipolarität ist überhaupt nicht an eine oberflächliche Schicht gebunden.

1) Daß das Aufrauhen der Oberfläche die Gleichrichterwirkung stark beeinflußt, hat Thieme (Physik. Zeitschr. 17, 615, 1916) gezeigt.

Tabelle IV.

Kristalle		Pulver		Sulfate		Oxyde	
Bleiglanz	+ >	*PbS* unter 100°	± =	$PbSO_4$	+ >	*PbO*	+ >
„ gepulv.	± =	*PbS* über 150°	— >				
„ „ über 150°	— >	*PbS* aus geschm. *Pb* + *S*	— >				
Schwefelkies	+ >	*FeS*	— >	F_2SO_4	± =	Fe_2O_3	± =
Pyrit	+ >						
Silberglanz	— >	Ag_2S	— >	Ag_2SO_4	— >	*Ag* I	— >
Glanzkobalt	— >	*CoS*	— >	$CoSO_4$	— >		
Zinnkies	+ =	*SnS*	— >	$SnSO_4$	— >		
Kupferglanz	± =	*CuS*	± =	$CuSO_4$	± =		
Kupferkies Moonto	— >	*CuS* geschm.	— >				
Kupferkies Siegen	+ >						
Wismutglanz: kein Ausschlag		Bi_2S_3	— >				

Auf Grund der bisher aufgestellten Hypothesen können die Erscheinungen nicht erklärt werden. Offenbar sind Thermokräfte oder elektrolytische Polarisation nicht die Ursache; ebenso wenig kann die Annahme, daß die Oberflächenschicht aus einem Halbleiter bestehe, aufrecht erhalten werden. Da noch Versuche im Gange sind, soll vorläufig keine neue Hypothese aufgestellt werden. Nur auf einen Umstand sei kurz hingewiesen. Bekanntlich geben reine polierte Kupfer- oder Silberflächen keine Detektorwirkung. Wird dagegen Kupfer mit Silber zu einer Legierung mittlerer Konzentration zusammengeschmolzen, so ist nach Thieme[1]) die Wirkung sehr groß. Es entstehen beim Schmelzen zwei Gemenge heterogener Metallarten, nämlich solche von schwach silberhaltigem Kupfer und solche von schwach kupferhaltigem Silber; sie bilden keine eigentlichen Mischkristalle. Eine starke Wirkung tritt ferner bei Mischkristallen von *Cu* und *Ni* auf. Beim Bleiglanz haben wir es wahrscheinlich auch mit zwei Modifikationen zu tun, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Analogie liegt auf der Hand.

Schwefelkies, Eisenpyrit und Eisensulfidpulver. In diesem Fall stimmen die Mineralien und das Pulver nicht überein. Ganz wie beim Bleiglanz und Bleisulfid, leitet das Pulver den negativen Strom besser, die Mineralien dagegen den positiven. Von einer näheren Untersuchung der hier obwaltenden Umstände ist in dieser Arbeit abgesehen worden.

Kupferglanz, Kupferkies, Bornit und Kupfersulfidpulver. Das allgemeine Verhalten der Mineralien und des Pulvers ist das gleiche: der elektrische Strom wird in beiden Richtungen gleich gut hindurchgelassen und es gilt das Ohmsche Gesetz. Wir haben es also hier mit rein metallischer Leitung zu tun. Im Einklang damit ist der Widerstand sowohl der Mineralien, als auch des Pulvers außerordentlich gering. Neben diesem in der überwiegenden Zahl von Fällen anzutreffenden Verhalten kommen vereinzelt Stellen vor, auf denen die Ausschläge nach beiden Richtungen hin nicht ganz gleiche sind. Solche Stellen mit einer geringen Gleichrichterwirkung wurden beim Kupferkies aus Moonto angetroffen: der negative Strom (*Pt* —) wird bevorzugt. Beim Kupferkies aus Siegen dagegen bestand, wenn man alle Beobachtungen übersieht, mehr die Neigung, den positiven Strom (*Pt* +) besser hindurchzulassen. Bei den Pulvern und den Kupferglanzmineralien kamen die kleinen Unterschiede gleich oft in der einen, wie in der anderen Richtung vor. Sie werden wohl durch zufällige Nebenumstände bedingt sein, denen vorerst keine Bedeutung zugesprochen werden kann. Es gelang aber beim Schmelzen von Kupfersulfidpulver ein Produkt zu erhalten, das eine große Unipolarität besitzt. Sie ist der des Kupferkieses aus Moonto gleichgerichtet und nur viel ausgeprägter als bei diesem. Das Präparat konnte zum Hörempfang benutzt werden.

Wismutglanz und Wismutsulfidpulver. Der große Widerstand dieser Stoffe vereitelte eine nähere Untersuchung ihres Verhaltens. Nur beim Pulver gelang es nach vielfachen mißlungenen Versuchen endlich ein Präparat zu pressen, das bei 54 Volt einen kleinen Ausschlag gab. Das Pulver schien, soweit man beurteilen konnte, sich in seinem Verhalten den übrigen Pulvern anzuschließen, denn es gab einen etwas größeren negativen Ausschlag. Beim Wismutglanz gelang es überhaupt nicht, einen Ausschlag zu bekommen.

Die Gesamtheit der Resultate stellen wir in der obenstehenden Tabelle IV übersichtlich zu

1) Thieme, Physik. Zeitschr. 17, 615, 1916.

sammen. Die Bedeutung der Angaben $->$; $+>$ und $\pm =$ ist aus dem Text wohl ohne besondere Erläuterung verständlich.

Zusammenfassung.

1. Es werden künstliche Detektoren, hauptsächlich bestehend aus gefällten und gepreßten Metallsulfiden, hergestellt und mit natürlichen Kristallen verglichen.
2. Silberglanz und gepreßtes Silbersulfidpulver leiten elektrolytisch; die Unipolarität wird durch die Polarisation bedingt. Ebenso verhalten sich Glanzkobalt, und Kobaltsulfidpulver, ferner Zinnsulfidpulver.
3. Von den Haloidsalzen leitet das AgI am besten; die Leitfähigkeit ist eine elektrolytische und es ist auch hier wieder die Polarisation die Ursache der Unipolarität.
4. Die Schleifencharakteristiken beim Bleiglanz und gepreßten PbS-Pulver werden durch eine Polarisation in einer oberflächlichen Feuchtigkeitsschicht hervorgerufen.
5. Die eigentliche Detektorwirkung kann nicht auf eine Polarisation zurückgeführt werden.
6. Gepulverter Bleiglanz und gefälltes Bleisulfid lassen nach dem Pressen den Strom in beiden Richtungen gleich gut durch und gehorchen dem Ohmschen Gesetz.
7. Werden diese Präparate auf über 150° erhitzt, so tritt eine starke Unipolarität auf.
8. Die Unipolarität rührt nicht daher, daß sich eine oberflächliche Schicht von $PbSO_4$ bzw. PbO bildet.
9. Die Unipolarität ist überhaupt nicht an eine oberflächliche Schicht gebunden.
10. Bleiglanzkristalle leiten den Strom besser, wenn die Platinspitze + ist: werden dieselben gepulvert und auf über 150° erhitzt, oder verwendet man gefälltes Bleisulfid, das auf über 150° erhitzt ist, so ist die Leitfähigkeit größer, wenn die Platinspitze — ist.
11. Schwefelkies, Eisenpyrit und Eisensulfid verhalten sich wie Bleiglanz und Bleisulfid.
12. Kupferglanz, Kupferkies, Bornit und Kupfersulfidpulver gehorchen dem Ohmschen Gesetz.
13. Bei Wismutglanz und Wismutsulfidpulver ist der Widerstand so groß, daß die Präparate auf ihre Detektorwirkung nicht untersucht werden konnten.

Zum Schluß sei es mir noch gestattet Herrn Geheimrat G. C. Schmidt, auf dessen Anregung und in dessen Institut in Münster diese Arbeit ausgeführt worden ist, ganz besonders zu danken.

(Eingegangen 3. Oktober 1925.)

Adsorptionswärme und Grenzflächenspannung.

Von H. Cassel.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung von B. Iliin[1]) wird ohne weitere Ableitung die Behauptung aufgestellt, die Adsorptionswärme sei gleich der mit der Adsorption verknüpften Erniedrigung der Oberflächenspannung[2]). Hierfür wird empirisches Material älterer Beobachter beigebracht, das einen überraschend guten Beweis zu liefern scheint. Nimmt man jene Behauptung als richtig hin, so ist die widersinnige Folgerung unvermeidlich, daß bei kleinen Konzentrationen die molare Adsorptionswärme aller Stoffe an allen Adsorbentien denselben Betrag $= RT$ hat.

Die Beziehung zwischen der Adsorptionswärme und der Oberflächenspannung ist durch die Thermodynamik eindeutig und erschöpfend umschrieben und muß natürlich den Temperaturkoeffizienten der freien Oberflächenenergie enthalten. Im folgenden soll der Zusammenhang zwischen den Zustandparametern und der Adsorptionswärme in einfacher Weise hergeleitet werden, wobei die von Freundlich[3]) eingeführten Größen der „integralen", „isosteren", „isobaren" und „differentialen" Adsorptionswärme in ihrem Verhältnis zueinander klar zutage treten.

I. U_a sei die gesamte Energie eines Systems, das aus einer bestimmten Menge Adsorbens mit der Oberfläche Ω besteht, auf welcher ein Mol eines anderen Stoffes adsorbiert ist. U_g sei der Energieinhalt dieser Substanz im Gaszustand, U_f derjenige, der vom Adsorbierten befreiten Menge des reinen Adsorbens.

Vollzieht sich die Adsorption ohne äußere Arbeitsleistung, z. B. wenn innerhalb eines Kalorimeters vorher im Vakuum entgaste Kohle mit einem abgeschlossenen Gasvolumen in Berührung kommt, so ist die meßbare Wärmetönung dieses irreversiblen Vorganges

$$U = U_f + U_g - U_a. \qquad (1)$$

Diese Größe entspricht der „integralen" Adsorptionswärme. Sie muß im allgemeinen als von Ω abhängig gelten, doch zeigt die Erfahrung, daß in vielen Fällen der Einfluß von Ω klein ist.

II. Wir betrachten nunmehr reversible Adsorptionsvorgänge. Ein Gas unter dem Druck P stehe im Gleichgewicht mit einem Adsorbens,

1) B. Iliin, Physik. Zeitschr. **26**, 497, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 145, 1923 u. Zeitschr. f. Phys. **33**, 435, 1925; vgl. auch W. Tarasow, Physik. Zeitschr. **25**, 369, 1924.

2) Die Anregung zu der vorliegenden Mitteilung verdanke ich Herrn M. Volmer, der mich gesprächsweise auf die Fehlerhaftigkeit der Iliinschen Arbeit aufmerksam machte.

3) Freundlich, Kapillarchemie S. 181, 1922.

auf welchem das Adsorbierte die Flächendichte $\eta = \frac{1}{\Omega}$ hat. Ein Mol desselben trete ohne Änderung des Druckes isotherm in den Gasraum über. Wie man z. B. mit Hilfe der sehr anschaulichen von Volmer[1]) beschriebenen idealen Maschine zeigen kann, ist die bei dieser Zustandsänderung geleistete Arbeit $A = PV - \pi\Omega$, wenn π die Differenz der Grenzflächenspannungen der reinen und der mit Adsorbiertem behafteten Oberfläche bedeutet. Für die hierbei verbrauchte latente Wärme ergibt der erste Hauptsatz

$$Q = U + PV - \pi\Omega. \quad (2)$$

Die Ausführung eines Carnotschen Kreisprozesses lehrt ferner die Gültigkeit der Gleichung:

$$\frac{Q}{T} = V\frac{dp}{dT} - \Omega\frac{d\pi}{dT}.$$

Für die Wärme Q ergeben sich verschiedene Ausdrücke, je nachdem ob in der letzten Gleichung bei konstantem Volumen oder bei konstanter Oberfläche nach der Temperatur differenziert wird:

$$\frac{Q}{T} = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \Omega\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V \quad \text{(isopyknische Beziehung)}, \quad (3)$$

$$\frac{Q}{T} = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Omega - \Omega\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_\Omega \quad \text{(isostere Beziehung)}. \quad (4)$$

Wir spezialisieren diese Gleichungen unter der Annahme, daß im Gasraum die idealen Gasgesetze gelten. Dann folgt mit Rücksicht auf (2):

$$\pi\Omega - T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_V \Omega = U \quad (3a)$$

und

$$U + RT - \pi\Omega = RT^2\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_\Omega - T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_\Omega \Omega. \quad (4a)$$

Gleichung (3a) hat offenbar an die Stelle von Herrn Iliins eingangs erwähntem Postulat zu treten, das also dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Leider sind die bisher ausgeführten Messungen des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von Lösungen nicht genügend genau, um Gleichung (3a) zur Berechnung von U benutzen zu können.

Gleichung (4a) läßt sich vereinfachen, wenn man in der Grenzschicht für das Adsorbierte die Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ annimmt, deren weitgehende Gültigkeit von Volmer[2]) nachgewiesen wurde:

$$U + RT = RT^2\left(\frac{\partial \log P}{\partial T}\right)_\Omega \cdot$$

1) M. Volmer, Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 253, 1925.
1) M. Volmer u. P. Mahnert, Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 239, 1925.

Eine weitere Umformung ergibt sich, wenn man die in erster Näherung aus der Zustandsgleichung folgende Adsorptionsisotherme von Reichinstein[1])-Langmuir[2]):

$$P = \frac{KRT\eta}{1 - 2\beta\eta}$$

zur Eliminierung von P heranzieht:

$$U = RT^2\frac{d\ln K}{dT}, \quad (4b)$$

worin K die Verteilungskonstante ist und der Flächenbedarf β der adsorbierten Moleküle, als unabhängig von der Temperatur vorausgesetzt wird.

Gleichung (4b) kennzeichnet den Zusammenhang der Verteilung K mit der Adsorptionswärme bzw. mit dem Adsorptionspotential von Eucken[3]) und Langmuir[4]), eine Größe, die im Fall der Adsorption gelöster Stoffe an der Grenze Wasser—Luft bisher nur auf Grund hypothetischer Annahmen über die Dicke der Oberflächenschicht geschätzt wurde[5]), [6]).

Eine Prüfung der Beziehung (4b) gestatten jedoch Messungen an Gasen z. B. die von Titoff[7]), der die Adsorptionswärme von N_2, CO_2 und NH_3 an Kohle untersuchte. So errechnen wir aus (4b) für $N_2 : U = 4000$ cal, während 4400 cal gefunden wurden. Die Abweichung erklärt sich wohl teilweise dadurch, daß die Versuchsbedingungen nicht strenge der Definition der integralen Adsorptionswärme entsprachen, teilweise wohl daraus, daß die Adsorptionsgleichgewichte stets nur von der Seite höheren Druckes aus erreicht wurden, während Messungen nach dem Abpumpen von Gas unterblieben sind.

III. Ein Gas im idealen Zustand stehe unter dem Druck P_1 mit einem Adsorbens im Gleich-

1) D. Reichinstein, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolums. Leipzig 1916.
2) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221. 1916.
3) A. Eucken, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 345, 1914; Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 6. 1922.
4) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883, 1917.
5) P. Rehbinder (Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 462, 1924) hat bei dem Versuch, diesen Zusammenhang zu klären, freie Energie und gesamte Energie verwechselt.
6) Von H. Freundlich (Kapillarchemie S. 182, Leipzig 1922) ist eine Formel für die „isostere Adsorptionswärme" angegeben worden, die hiernach stark vom Druck abhängen und sogar bei höheren Drucken das Vorzeichen wechseln soll. Dieser Irrtum erklärt sich dadurch, daß Freundlich den Exponenten seiner Adsorptionsisotherme als unabhängig vom Druck behandelt. Die Freundlichsche Isotherme versagt bei kleinen Drucken, weil sie dem Henryschen Gesetz widerspricht und bei höheren Drucken, weil sie beliebig starke Flächendichten des Adsorbierten zuläßt.
7) A. Titoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**.

gewicht, auf welchem das Adsorbierte die Flächendichte η_1 hat. Die adsorbierende Oberfläche sei konstant und der Gasdruck werde isotherm und reversibel auf P_2 erhöht, bis alles Gas verschwunden ist. Für die zur Erreichung des neuen Gleichgewichtszustandes erforderliche Arbeit erhält man:

$$-A = -RT(\eta_2 - \eta_1) - \int_{\eta_1}^{\eta_2} d\eta \ln \frac{P}{P_1}.$$

Die hierbei auftretende latente Wärme, die nach Freundlich als „differentiale Adsorptionswärme" zu bezeichnen wäre, ist: $-T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\eta$.

Die zuletzt angestellte Betrachtung läßt sich ohne weiteres auf ein (binäres) Gasgemisch im Gleichgewicht mit einem Adsorbens übertragen und führt dann zu einer der Duhemschen Gleichung analogen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial \eta'}\right)_\eta = \left(\frac{\partial \log p'}{\partial \eta}\right)_{\eta'},$$

worin die gestrichelten Buchstaben auf die zweite Komponente bezogen sind. Diese Gleichung bildet den thermodynamischen Ausdruck für die Verdrängungserscheinungen, ihre Anwendung steht noch aus[1]).

IV. Zum Schluß sei noch erörtert, welche Umstände bei Herrn Iliin eine so gute Übereinstimmung mit der Erfahrung vortäuschen. Die totale Adsorptionswärme ist — wie Herr Iliin selbst beim Ammoniak angibt — mit großer Annäherung der Flächendichte proportional. Die Beziehung zwischen Flächendichte und Druck:

$$\eta = \frac{P}{KRT + 2\beta P}$$

ist aber — wie man sich durch Reihenentwicklung leicht überzeugt — in erster Näherung mit der von Iliin benutzten Szyszkowskischen Formel äquivalent.

1) D. Reichinstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 119, 1923. Die Entwicklungen von Reichinstein bedürfen von unserem Standpunkt aus der Revision.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 14. Oktober 1925.)

Infektion der Dunkelkammer durch Rotsensibilisatoren.

Von E. v. Angerer.

In dem Münchener Institut trat vor einigen Jahren zeitweilig eine rätselhafte Störung beim Entwickeln photographischer Platten auf: Die entwickelten und ausfixierten Platten zeigten nämlich — am deutlichsten an unbelichteten Stellen — eine strömungslinienartige, dunkle Struktur. Es wurde bald dem Plattenmaterial, bald unsauberen Schalen, bald dem zum Verdünnen des Entwicklers verwendeten destillierten Wasser Schuld gegeben, auch an eine Verseuchung der Dunkelkammer durch Thoriumemanation gedacht. Z. B. wurde ein wertvolles Röntgenspektrogramm (erste Platte aus einem neu besorgten Paket), in einer mehrere Minuten mit kräftig fließendem Wasser gewaschenen Schale mit frisch gekauftem Rodinal und sehr reinem destilliertem Wasser entwickelt, durch diese, von den Doktoranden „Dunkelkammerteufel" genannte Störung völlig verdorben. Die Unannehmlichkeiten gingen so weit, daß man bei wertvollen Aufnahmen zunächst eine unbelichtete Platte zur Probe zu entwickeln pflegte.

Als Ursache dieser Unzuträglichkeit — unter der auch andere Institute zu leiden hatten — hat sich folgendes herausgestellt: Pinachrom, Dicyanin, besonders aber Pinacyanol sind bekanntlich noch in außerordentlich hohen Verdünnungen wirksam. Nach unveröffentlichten Versuchen von Herrn H. Haas erzeugt letzteres noch in Verdünnungen $1:10^{-12}$ merkliche Rotempfindlichkeit. Die minimalen Mengen des Farbstoffes, die an einer Schale haften geblieben sind, in der früher Platten durch Baden in Pinacyanollösung sensibilisiert worden waren, werden offenbar durch den alkalischen Entwickler mobilisiert und erzeugen auf einer gewöhnlichen, nicht farbenempfindlichen Platte die erwähnte charakteristische Struktur, wenn die Platte bei rotem Dunkelkammerlicht entwickelt wird.

Von dieser Annahme ausgehend wurden regelmäßig entweder die Schalen nach dem Sensibilisieren mit Chromschwefelsäure gereinigt, oder es wurden zum Sensibilisieren und zum Entwickeln sensibilisierter Platten eigene Schalen benützt. Seitdem (seit etwa Jahresfrist) ist der „Dunkelkammerteufel" gebannt.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Oktober 1925.

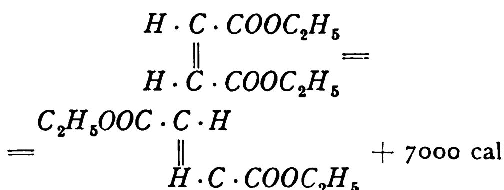
(Eingegangen 28. Oktober 1925.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

J. Eggert (Berlin), Über einige Reaktionen des durch Licht angeregten Broms. (Nach Versuchen von F. Wachholtz und R. Schmidt.)

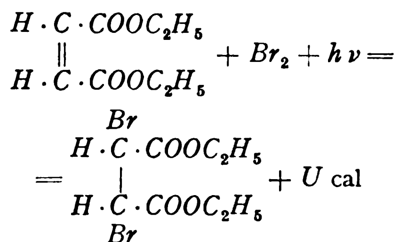
In einem Vortrage auf dem Deutschen Physikertag in Bonn wurde „Über die photochemische Sensibilisation der Maleïnesterumlagerung durch Brom" berichtet[1]). Inzwischen sind die Untersuchungen über diesen Vorgang fortgeführt und außerdem das Studium zweier nahe verwandter Reaktionen in Angriff genommen worden.

Belichtet man Maleïnsäurediäthylester in reinem flüssigen Zustande oder als Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von ebenfalls gelöstem Brom, so findet — z. B. bei Anwendung von blauer Strahlung $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$ — eine Umlagerung des Esters in den stereoisomeren Fumarsäurediäthylester statt:



In diesem exothermen Umlagerungsprozeß spielt das Brom die Rolle eines Sensibilisators, da es einerseits die eingestrahlte Energie allein absorbiert und andererseits keine dauernde chemische Veränderung erleidet.

Obgleich bei der Umlagerung kein Brom verbraucht wird, ist während der Belichtung eine geringe Bromabnahme zu beobachten. Sie wird durch den Ablauf einer zweiten Reaktion verursacht, die gleichzeitig mit der Umlagerung stattfindet und die in einer photochemischen Anlagerung von Brom an Maleïnester besteht. Die Gleichung für diesen Vorgang lautet:



1) Physik. Zeitschr. **25**, 19, 1924 sowie W. Borinski, Diss. Berlin.

Auch dieser Vorgang ist exotherm; das Reaktionsprodukt der Anlagerung ist Dibrombernsteinsäurediäthylester[1]).

Beide Reaktionen spielen sich im Dunkeln so langsam ab, daß die Lichtreaktionen leicht verfolgbar sind. Die Umlagerung wurde mit Hilfe von Thermoanalysen, die Anlagerung titrimetrisch untersucht. Über den genauen Gang der Messungen sowie über ihre Fehlergrenzen wird später berichtet werden.

Die Eigenschaften der beiden Vorgänge sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengestellt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Bedingungen bzw. die Varianten der Versuche angegeben. In der zweiten Spalte finden sich die Eigenschaften des Quantenäquivalents φ aufgeführt; φ ist die Anzahl der Umwandlungen, die sich pro absorbiertes Energiequant $h\nu$ ereignen. In den wesentlichen Punkten decken sich diese auf den neuen Versuchen von F. Wachholtz fußenden Angaben mit den früher von W. Borinski gefundenen Ergebnissen; die hierbei beobachteten Abweichungen können ebenfalls an anderer Stelle erörtert werden, da sie unwesentlicher Natur sind. In der dritten Spalte sind die Eigenschaften des Quantenäquivalents α aufgeführt, α ist die Anzahl der Brommolekeln, die sich pro absorbiertes Energiequant $h\nu$ anlagern.

Wir betrachten zunächst die ersten fünf Aussagen über die beiden Reaktionen. Danach vermag die Absorption eines einzigen $h\nu$ ($\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$) in der 0,1 n Bromlösung in reinem Maleïnester gleichzeitig $\varphi = 295$ Umlagerungen und $\alpha = 8$ Anlagerungen zu bewirken. Die Größen φ und α ändern sich nicht, wenn die räumliche Dichte der Absorptionsstellen in der Lösung um den Faktor 10 variiert, wie dies geschieht, wenn sich die Intensität der Lichtquelle um diesen Betrag ändert. Die Größen φ und α bleiben ferner unbeeinflußt, wenn der Maleïnester im Molekelverhältnis 1:70 mit indifferenten CCl_4-Molekeln verdünnt wird. φ und α zeigen beide eine beträchtliche — allerdings nicht ganz übereinstimmende — Temperaturabhängigkeit. Der bemerkenswerteste Unterschied der beiden Quanten-

1) Auf die Konstitution dieser Verbindung, die zunächst vieldeutig ist, kommen wir noch zurück.

äquivalente besteht in ihrem Verhalten gegenüber einer Änderung der Bromkonzentration: φ ist davon unabhängig, α ändert sich direkt proportional mit C_{Br_2}.

Das Verhalten der Quantenäquivalente φ und α unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Nr.	Versuchsbedingung	φ (Umlagerungsvorgang)	α (Anlagerungsvorgang)
1	21° C; 436 mμ 0,1 n-Br_2	295	8,2
2	Änderung der Belichtungsintensität J	φ und α unabhängig von J in den Grenzen 1,5 und 0,25 H.-K.	
3	Änderung des Mischungsverhältnisses: $\frac{\text{Ester}}{CCl_4}$	φ und α unabhängig von der Esterkonzentration in den Grenzen: Reiner Ester und 70 Mole CCl_4 auf 1 Mol Ester.	
4	Änderung der Reaktionstemperatur	φ und α stark temperaturabhängig; oberhalb 20° verlaufen die Temperaturkurven steiler, unterhalb 20° flacher als die zu folgenden Werten gehörigen Exponentialfunktionen $\varphi_{23,5^\circ} = 2 \times \varphi_{19,5^\circ}$	$\alpha_{25^\circ} = 2 \times \alpha_{17^\circ}$
5	Änderung der Br_2-Konzentration C_{Br_2}	φ unabhängig von C_{Br_2} in den Grenzen 0,03 norm. bis 0,3 norm.	α proportional C_{Br_2} in den gleichen Grenzen.
6	Änderung des Mischungsverhältnisses: $\frac{\text{Maleïnester}}{\text{Fumarester}}$	φ hängt von der Esterzusammensetzung ab.	α ist von der Esterzusammensetzung unabhängig.
7	Änderung der Wellenlänge der wirksamen Strahlung	φ und α sind von der Quantgröße $h\nu$ abhängig; für blaues (436 mμ) und grünes (546 mμ) Licht gilt, unabhängig von der Temperatur: $\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{546}} = 1,9$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}} = 2.$	

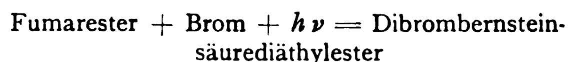
Um diese Vorgänge vom Standpunkte der quantenhaften Absorption deuten zu können, machten wir schon früher die Annahme, daß die absorbierende Brommolekel imstande ist, die aufgenommene Energie sehr lange zu stabilisieren. Von mehreren Möglichkeiten einer solchen Stabilisation (Dissoziation usw.) verfolgten wir zunächst folgende Vorstellung: Die angeregte Brommolekel löst auf ihrem Zickzackweg beim Aufprall auf Maleïnestermolekeln die Umlagerung desselben aus; nur diese Zusammenstöße sind also unelastisch und erfolgen unter Energieverlust für die energiereiche Brommolekel, die Zusammenstöße mit CCl_4 und mit inaktivem Br_2 sind elastisch. Der beobachtete Temperaturkoeffizient wurde im Sinne dieser Vorstellung durch die verschieden große Anregungsarbeit gedeutet, die die Maleïnestermolekeln für die Umlagerung brauchen. Bei niederer Temperatur ist die Anregungsenergie groß und dementsprechend der Wert von φ klein, bei höheren Temperaturen ist die Anregungsenergie klein und der Wert von φ entsprechend vergrößert.

Die Deutung der Anlagerungsreaktion läßt sich in diesem Reaktionsschema unterbringen, wenn man die Annahme macht, daß die Maleïnestermolekeln nach erfolgtem Zusammenstoß mit der angeregten Brommolekel eine gewisse Zeit zur Umlagerung gebrauchen. Begegnet ihnen während dieser Zeit eine inaktive Brommolekel, so erfolgt Anlagerung, treffen dagegen nur indifferente Molekeln (CCl_4 usw.) mit ihnen zusammen, so erfolgt Umlagerung. Durch diese Vorstellung gewinnen wir eine Erklärung dafür, daß das Quantenäquivalent α des Anlagerungsvorganges proportional der Bromkonzentration ist, während α im übrigen ähnliches Verhalten zeigt wie φ. Danach führt also z. B. bei 21° C und $\lambda = 436$ mμ die angeregte Brommolekel in 0,1 n Bromlösung 303 unelastische Stöße aus; 295 davon haben Umlagerungen, die übrigen 8 Anlagerungen zur Folge. Bei verminderter — etwa halber — Bromkonzentration erhalten wir (genau) 299 Umlagerungen und nur 4 Anlagerungen. Die nur sehr geringe Konzentrationsabhängigkeit von φ, die sich hierin ausspricht, konnte bisher nicht beobachtet werden, da diese Änderungen von φ in die Versuchsfehler fallen. Berechnet man aus der Stoßzahl und der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit die Zeit, in der eine Maleïnestermolekel sich in Fumarester umlagert, so erhält man (für 21° C) den wahrscheinlichen Wert $\tau = 3 \cdot 10^{-11}$ sec. Bei anderen Temperaturen erhält man wegen der sehr ähnlichen Temperaturabhängigkeit der beiden Reaktionen nahezu die gleichen τ-Werte; sie nehmen mit steigender Temperatur langsam ab, in gewisser Ähnlichkeit mit der von Eucken geforderten Temperaturfunktion der Lebensdauer der angeregten Ozonmolekel[1]).

Um die soeben dargelegte Theorie des Vorganges zu stützen, untersuchten wir die Eigenschaften einer dritten Reaktion, nämlich das Verhalten der photochemischen Anlagerung von Brom an Fumarsäurediäthylester, das Gegenstück zu dem vorigen Additionsprozeß. Die Kenntnis

1) Eucken, Zeitschr. f. physik. Chem. **107**, 436, 1923.

dieses Vorganges ist deshalb von Wert, weil bei der Umlagerung Fumarester entsteht. Diese Versuche lieferten das einfache Ergebnis, daß sich die beiden Anlagerungsvorgänge einander sehr ähneln. Wir können also in erster Annäherung die Aussagen der dritten Spalte unserer Tabelle auch auf die Reaktion



Fumarester + Brom + $h\nu$ = Dibrombernsteinsäurediäthylester

übertragen. Geht man noch einen Schritt weiter, so wird man den Mechanismus auch dieses Vorganges ähnlich wie vorher deuten: die aktivierte Brommolekel regt die Fumarestermolekeln beim unelastischen Zusammenstoß ebenso an wie vorher die Maleïnestermolekeln. Entsprechend sind wieder die Zusammenstöße mit CCl_4 und inaktivem Brom elastisch. Erfolgt in der Anregungsperiode des Fumaresters ein Zusammenstoß mit inaktivem Brom, so findet Anlagerung statt. Die Häufigkeit dieser Ereignisse ist wieder proportional der Bromkonzentration. Erleidet dagegen der Fumarester während seines Anregungszustandes keine Anlagerung, so kehrt er in den ursprünglichen Zustand zurück — jetzt im Gegensatz zum Maleïnester, der vom angeregten Zustand in Fumarester übergeht.

Aus dieser Deutung folgt zweierlei:

1. Gemische von Maleïn- und Fumarester müssen sich hinsichtlich der Anlagerungsaktion (α) so verhalten wie die reinen Substanzen. Das Experiment bestätigt diese Folgerung. (Vgl. Nr. 6 der Tabelle.)

2. Während die Größe α vom Mischungsverhältnis der Ester unabhängig ist, hat man zu erwarten, daß die Größe φ mit steigendem Gehalt des Gemisches an Fumarester abnimmt. Nun sinkt zwar für die angegebenen Bedingungen das Umlagerungsäquivalent für reinen Maleïnester von dem Wert $\varphi = 295$ in der Tat annähernd auf die Hälfte für ein Gemisch, das beide Ester in gleicher Menge enthält; an Stelle des für beliebige Mischungen im einfachsten Falle zu erwartenden additiven Verhaltens ist jedoch bisher beobachtet worden, daß Gemische mit überwiegendem Gehalt an einer Komponente (etwa zwischen 99 Proz. bis herunter zu 85 Proz.) so reagieren wie die überwiegende Komponente in reinem Zustande. Diese bemerkenswerte Erscheinung, die als eine Art von Schutzwirkung (Solvatation) der vorherrschenden Substanz auf den in geringerer Menge vorhandenen Stoff aufgefaßt werden kann, dürfte indessen als eine noch näher zu untersuchende unwesentliche Nebenwirkung zu betrachten sein. Als wesentliches Ergebnis ist zunächst festzustellen, daß sich φ von der Zusammensetzung des Estergemisches überhaupt abhängig zeigt, wie es die Theorie erfordert. (Vgl. Nr. 6 der Tabelle.)

Eine weitere Stütze der dargelegten Deutung für den Reaktionsmechanismus glauben wir aus der Abhängigkeit der Größen φ und α von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ableiten zu können. Zwar hat sich der frühere Befund, φ sei der Quantgröße proportional, bei exakter Nachprüfung nicht ganz bestätigt. Die wesentlichste Tatsache bleibt jedoch bestehen: das kleinere Quant des grünen Lichtes ($\lambda = 546\, m\mu$) veranlaßt eine geringere Anzahl von Umwandlungen als das größere Quant der blauen Strahlung $\lambda = 436\, m\mu$. Dazu kommt nun neuerdings das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß das beobachtete Zahlenverhältnis der Größe φ für die genannten beiden Wellenlängen ziemlich genau gleich dem entsprechenden Quotienten für die α-Werte ist, und zwar unabhängig von der Temperatur. (Vgl. Nr. 7 der Tabelle.) Auch hieraus scheint uns die unmittelbare Verknüpfung von Um- und Anlagerung zu folgen. Auf eine mögliche Deutung der Zahl 2 für den soeben betrachteten Quotienten sowie auf das wahrscheinlich abweichende Verhalten der Wellenlänge $\lambda = 365\, m\mu$ werden wir zurückkommen.

Von der für die untersuchten Reaktionen gegebenen Deutung sind es besonders zwei Annahmen, gegen die sich Einsprüche erheben lassen und die daher einer näheren experimentellen Begründung bedürfen:

1. Die lange währende Stabilisierung der Energie, die bei der gegebenen Erklärung einer überraschend langen Lebensdauer der aktivierten Brommolekel entspricht (mindestens 10^{-5} bis 10^{-6} sec.).

2. Die Fähigkeit der aktivierten Brommolekel, die aufgenommene Energie in anscheinend beliebig kleinen Teilbeträgen abzugeben, die zur Anregung der Estermolekeln verwendet werden[1]).

Während wir für den zweiten Punkt noch keine direkte experimentelle Prüfung angeben können, glauben wir für die erste, heute nicht mehr so kühn als früher erscheinende Annahme[2]) eine unmittelbare Bestätigung in

1) Herr K. F. Herzfeld machte uns freundlichst auf eine Möglichkeit aufmerksam, wie man die gefundenen Tatsachen mit Hilfe der Annahme deuten kann, daß die aktivierte Brommolekel zunächst in Atome zerfällt. Diese Annahme unterscheidet sich von ähnlichen, auch von uns früher versuchten Ansätzen durch die Heranziehung gewisser Hilfshypothesen, auf deren Erörterung (und vielleicht auch experimentelle Prüfung) wir erst später zurückkommen möchten. Durch diese Deutung werden wir zwar der Schwierigkeit enthoben, eine Energieabgabe in beliebig kleinen Beträgen annehmen zu müssen; dafür ergeben sich aber andere, chemisch noch nicht experimentell erwiesene Vorstellungen.

2) K. W. Meißner, Physik. Zeitschr. **26**, 687, 1925.

Händen zu haben. Diese von R. Schmidt ausgeführten Versuche verliefen folgendermaßen: Von zwei gleichdimensionierten, zylindrischen und mit je einer planparallelen Scheibe verschlossenen Gefäßen wurde das eine vollständig, das andere unter Freibleiben eines Gasraumes mit der umzulagernden Lösung gefüllt. Beim Belichten gelangte demgemäß die Strahlung nach dem Durchlaufen der Deckscheibe im ersten Falle direkt in die Lösung, im zweiten Falle erst in den Gasraum und dann in die Lösung. Das Ziel des Versuches bestand nun in der Feststellung, ob es möglich ist, das Brom im Gaszustande durch Belichtung anzuregen und erst in der Lösung zur Reaktion zu bewegen. Gelang dieser Versuch, so war damit erwiesen, daß die Lebensdauer des aktivierten Broms mindestens so groß ist wie die Zeit, die eine Molekel benötigt, um aus dem Gasraum in die flüssige Phase zu kommen. Um zu bewirken, daß das (blaue) Licht vornehmlich von dem im Gasraum befindlichen Brom und nicht auch von dem in der Flüssigkeit gelösten Brom absorbiert wurde, griffen wir zu dem Kunstgriff, die Lösung mit einem Farbstoff zu versetzen, von dem in der verwendeten Konzentration das blaue Licht etwa 100mal stärker absorbiert wird als vom Brom. Unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, Maleïnsäuredimethylester als umzulagernde Substanz und Natriumdichromat als „Schirmfarbstoff" zeigte sich in der Tat bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, daß die Lösung in dem Gefäß ohne Gasraum merklich geringere Mengen umlagert als die Lösung in dem Gefäß mit Gasraum. Aus diesem Versuch, dessen genaue Beschreibung ebenfalls später nachgeholt wird, ist wohl einwandfrei auf die lange Lebensdauer der stabilisierten Energie zu schließen. Was dieses zunächst nur qualitativ angestellte Experiment noch nicht nachweist, was aber seine systematische Bearbeitung entscheiden dürfte, ist die Frage, ob die Aktivierung der Brommolekel in der Entstehung eines angeregten Zustandes oder in der Aufspaltung in Bromatome besteht.

G. Hertz (Eindhoven), Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde. (Nach gemeinsamen mit R. K. Kloppers ausgeführten Versuchen.)

Kürzlich habe ich zeigen können, daß die Bewegung von langsamen Elektronen im elektrischen Felde in einem Gase, an dessen Molekülen sie mit verschwindendem Energieverlust reflektiert werden, in jedem Falle als Diffusion aufgefaßt werden muß[1]). Insbesondere ist die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen im elektrischen Felde und damit auch der Umwegfaktor in diesem Falle nicht eindeutig durch ihre Geschwindigkeit, ihre mittlere Weglänge und die elektrische Feldstärke bestimmt. Ist v die Geschwindigkeit der Elektronen, λ ihre mittlere Weglänge, ϱ ihre Dichte, also die Anzahl Elektronen in der Volumeneinheit, und γ die Beschleunigung, welche ein Elektron im elektrischen Felde in der Richtung der positiven X-Achse erfährt, so ergibt sich für die Zahl N der Elektronen, welche in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in der Richtung der positiven X-Achse mehr hindurchwandern als in der umgekehrten Richtung

$$N = -\frac{v\lambda}{3}\frac{d\varrho}{dx} + \frac{1}{3}\frac{\varrho\gamma\lambda}{v}. \qquad (1)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Energiezuwachs, den ein Elektron im elektrischen Felde beim Durchlaufen eines freien Weges erfährt, klein ist gegenüber der Energie des Elektrons.

Es schien mir von Interesse, das Ergebnis dieser theoretischen Überlegungen in einem einfachen Falle experimentell zu prüfen. Hierfür wurde die folgende Anordnung gewählt: An einem Punkte in der Mitte zwischen zwei Metallplatten werden Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 erzeugt. Befinden sich die beiden Platten auf demselben Potential, so werden die auf die beiden Platten gelangenden Elektronenströme gleich sein. Wird dagegen zwischen die beiden Platten eine Spannung gelegt, so werden mehr Elektronen auf die in der Richtung der negativen Feldstärke gelegene Platte gelangen als auf die andere. Das Verhältnis der bei Anwesenheit des Feldes auf die beiden Platten gelangenden Elektronenströme läßt sich sehr einfach aus Gleichung (1) berechnen in analoger Weise wie es in der früheren Arbeit für den Fall zweier Ebenen getan ist, von denen die eine Elektronen emittiert. Ist v_1, bzw. v_2 die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen auf die eine bzw. auf die andere Platte gelangen, und nimmt man die Richtung des Feldes, so daß $v_1 < v_2$, so ergibt sich für das Verhältnis der auf die beiden Platten fließenden Elektronenströme

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{v_2}{v_0}}{\log \frac{v_0}{v_1}}. \qquad (2)$$

---

1) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. **32**, 298, 1925.

Der benutzte Apparat ist in den Fig. 1 u. 2 schematisch dargestellt. Die beiden Platten P sind rechteckige Kupferplatten von den Ab-

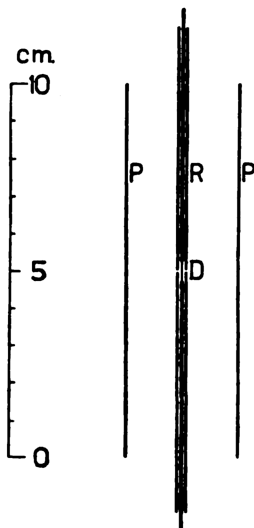


Fig. 1.

messungen 7,5 cm × 10 cm, welche sich im Abstande von 3 cm gegenüberstehen. In der Mitte zwischen den Platten ist ein Kupferrohr von 3 mm äußerem Durchmesser ange-

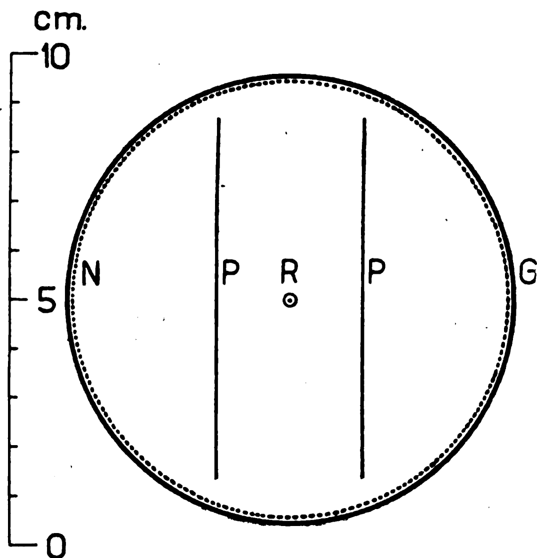


Fig. 2.

ordnet, in dessen Achse in der Mitte der Wolframdraht D gespannt ist, dessen Zuführungen natürlich von R isoliert sind. In der Höhe der Mitte dieses Glühdrahtes trägt das Kupferrohr rings herum einen Schlitz von etwa 0,5 mm Breite. Wird nun zwischen Glühdraht und Rohr eine beschleunigende Spannung angelegt, so treten durch den Schlitz Elektronen sehr einheitlicher Geschwindigkeit aus. Um Störungen durch statische Ladungen auf der Glaswand G des Apparates zu vermeiden, wurde diese von innen mit feinem Kupferdrahtnetz bedeckt, welches bei der Messung auf das Potential von R gebracht wurde. Übrigens hatte eine Änderung des Potentials von N praktisch keinen Einfluß auf die Ergebnisse.

Durch diese Anordnung wird der theoretisch behandelte Fall insofern nur unvollkommen realisiert, als eine beträchtliche Anzahl Elektronen durch Diffusion auf die Oberfläche des Rohres R gelangen und so verloren gehen. Da es sich hierbei aber stets um Elektronen handelt, welche sich gerade in der Mitte zwischen den beiden Platten, also am Orte der Elektronenquelle befinden, so wird das Verhältnis der auf die beiden Platten gelangenden Elektronenströme hierdurch nicht geändert.

Bei den Messungen wurde die beschleunigende Spannung zwischen Glühdraht und Rohr konstant gehalten und zwischen die beiden Platten eine variable Spannung angelegt. Das Potential des Rohres lag dabei stets genau in der Mitte zwischen denjenigen der beiden Platten. Definieren wir als Potential Null das Potential desjenigen Punktes des Glühdrahtes, von dem aus die Elektronen durch den Schlitz gelangen, so können wir unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen Gleichung (2) in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{V_2}{V_0}}{\log \frac{V_0}{V_1}}.$$

Hierin bedeutet V_0 das Potential des Rohres R und V_1 bzw. V_2 das Potential der beiden Platten.

In Fig. 3 ist diese Beziehung für $V = 5$ Volt als theoretische Kurve eingezeichnet. Außerdem ist das Ergebnis einer Meßreihe an Neon von 1,5 mm und einer an Argon von 1 mm Druck eingetragen. Wenn die Kurve für Neon auch in ihrem Verlauf der theoretischen nahe kommt, so zeigt sie doch eine erhebliche Abweichung. Durch Messungen bei verschiedenen Drucken ließ sich zeigen, daß diese Abweichung auf die Energieverluste bei den elastischen Stößen zu erklären ist. Beim Argon dagegen sieht man, namentlich bei den mittleren Werten der Feldstärke eine sehr große Abweichung nach der anderen Seite. Hier sind also die Elektronen in noch viel höherem Maße als nach der Theorie zu erwarten imstande

gegen das elektrische Feld zu diffundieren. Die Erklärung hierfür liegt zweifellos in der von C. Ramsauer[1]) und H. F. Mayer[2]) gefundenen starken Veränderlichkeit der mittleren Weglänge der Elektronen in Argon mit abnehmender Geschwindigkeit.

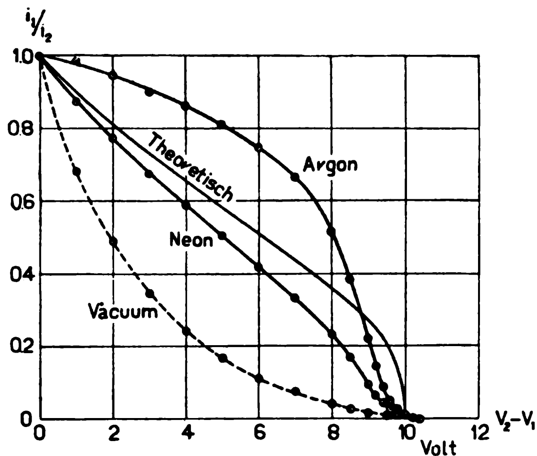


Fig. 3.

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921.
2) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.

Als gestrichelte Kurve ist in Fig. 3 noch das Ergebnis einer Meßreihe mit völlig evakuiertem Apparat eingezeichnet. Der Vergleich dieser Kurve mit denen für Neon und Argon bestätigt deutlich die zunächst überraschende Folgerung aus der Theorie, daß Elektronen bei Anwesenheit von Gasmolekülen, mit denen sie elastisch zusammenstoßen, in höherem Maße imstande sind gegen ein elektrisches Feld anzulaufen als im Vakuum.

Diskussion.

Herr Joos: Bei der Auswertung der Messungen von Frl. Sponer über die Ausbeute an lichtanregenden Stößen spielt die Diffusion der Elektronen eine große Rolle. Inwieweit werden die Ergebnisse von Frl. Sponer durch die vorgetragene Theorie beeinflußt?

Herr G. Hertz: Die sich aus den Sponerschen Messungen ergebenden Werte für die Ausbeute werden bei Berücksichtigung der Diffusion erheblich größer. Wie bereits in meiner ersten Veröffentlichung (Zeitschr. f. Phys. **32**, 305, 1925) gezeigt, muß z. B. aus diesen Messungen für Elektronen, die durch eine Spannung von 5,4 Volt beschleunigt werden, auf eine mittlere Ausbeute von 3 Proz. geschlossen werden.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Temperaturen der Planeten.

Von E. Schoenberg.

Einleitung.

Die neuesten amerikanischen Messungen der Wärmestrahlung der Planeten lassen eine rasche Entwickelung unserer Kenntnisse über diese kardinale Frage der kosmischen Physik voraussehen. Es erscheint daher angemessen, ihre theoretischen Grundlagen zu untersuchen und einen Überblick über das bisher Bekannte zu geben.

Das Problem wird um so schwieriger, je weiter wir in der Entwickelungsgeschichte eines Planeten zurückgehen. Für Planeten wie Jupiter und Saturn, die noch keine feste Oberfläche besitzen, sondern als Gaskugeln anzusehen sind, die uns, im Gegensatz zu den Sternen, keine sichtbare Strahlung zusenden, wohl aber dunkle Wärmestrahlung aus ihrem Inneren, und bei welchen diese Strahlung sich zu derjenigen von der Sonne herrührenden Wärme der Oberflächenschicht addiert, fehlt noch eine erschöpfende Theorie, welche gestatten würde, die Temperaturverhältnisse an der Oberfläche und im Inneren zu übersehen. Wenn es gelingt, woran kaum zu zweifeln ist, die Wärmestrahlung von diesen Planeten in verschiedenen Abständen von ihren Zentren zu messen, so wie es dem Verfasser (1) derzeit für die sichtbare Strahlung gelungen ist, so würden die Grundlagen für die theoretische Behandlung des Problems gegeben sein.

Ein weiteres Entwickelungsstadium der Planeten ist dasjenige, bei welchem als ihre Oberfläche die feste Kruste angesehen werden darf, über welcher sich eine mehr oder weniger dichte gasförmige Atmosphäre ausbreitet. Hierzu gehören die Planeten Venus, Mars und die Erde. Dank der geringen Wärmeleitfähigkeit der Gesteine, die die Oberfläche bilden, kann in diesem Stadium von dem Wärmezufluß aus dem Inneren der Planeten abgesehen werden. Auf der Erde herrscht schon auf 10 m Tiefe eine konstante Temperatur. Die jährlichen Temperaturschwan-

kungen der Oberfläche reichen nicht mehr in größere Tiefen. Die Temperaturverhältnisse der Erde sind somit durch die Sonnenwirkung allein bedingt. Dasselbe gilt voraussichtlich in noch höherem Grade für Venus mit ihrer dichten Atmosphäre und den massenarmen Mars. Für Planeten dieser Kategorie handelt es sich also um die Temperaturbestimmung der festen Oberfläche selbst und der unmittelbar anliegenden Atmosphärenschicht, denn diese sind für die physikalischen Bedingungen an der Oberfläche ausschlaggebend. Es ist der Wärmeaustausch zwischen der genannten Atmosphärenschicht (bei der Erde ist es die Troposphäre) und der Oberfläche, welcher bei diesen Planeten das Hauptproblem bildet. Seine Schwierigkeiten konnten nur dadurch überwunden werden, daß uns in den irdischen Verhältnissen ein gut studiertes Modell dafür gegeben ist.

Das dritte Stadium der Entwickelung eines Planeten ist dasjenige eines atmosphärenfreien, von einer festen Kruste umgebenen, oder auch eines durchweg festen Himmelskörpers, bei welchem ebenfalls die Temperatur der Oberfläche durch die Sonnenstrahlung allein bedingt ist, der Wärmeaustausch mit der Atmosphäre aber und somit die Hauptschwierigkeit des Problems wegfällt. Hierzu gehören außer Merkur, den kleinen Planeten, noch der Mond und die anderen Satelliten.

Eine systematische und klare Behandlung der Strahlungsprobleme für die beiden letzten Kategorien der Planeten hat Milankowitsch (2) gegeben; das erste Kapitel unserer Ausführungen ist ein Auszug aus seinem Werke, welches die Probleme der Temperaturbestimmung vor der Veröffentlichung der amerikanischen Strahlungsmessungen erschöpfend behandelt. Beiläufig werden von mir die älteren Arbeiten von Christiansen, Lowell, Poynting, Arrhenius, Very u. a. in kritischer Behandlung eingeflochten.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit dem Stande unseres Problems nach Bekanntgabe der erwähnten amerikanischen Strahlungsmessungen der Planeten.

Das dritte Kapitel ist theoretischen Betrachtungen über eine Methode der Temperaturbestimmung der Planetenatmosphären gewidmet.

I. Ältere Temperaturbestimmungen der Planeten. Theorie.

§ 1. Die Planeten ohne Atmosphäre bei konstanter Bestrahlung.

Wir kennen die Energiemenge, welche die Sonne an die Grenze der irdischen Atmosphäre sendet. Die Solarkonstante J_0, oder die Energiemenge pro Kubikzentimeter in der Minute bei senkrechter Bestrahlung, ist durch die Arbeiten des Sonnenobservatoriums zu Mount Wilson mit genügender Schärfe bekannt. Sie bezieht sich auf die mittlere Entfernung der Erde von der Sonne, welche des weiteren als Einheit für die Entfernungen der Planeten dienen soll. Es ist dann die Einstrahlung pro Minute und cm² im Abstande ϱ

$$J = J_0 : \varrho^2. \tag{1}$$

Wir betrachten zunächst den Fall konstanter Bestrahlung. Streng tritt er ja niemals ein, da die Bestrahlung ständig infolge der Rotation der Planeten und der Exzentrizität ihrer Bahnen wechselt. Wenn es sich aber darum handelt, die mittlere Jahrestemperatur einer Planetenoberfläche oder diejenige eines Parallels zu bestimmen, so ist der Begriff einer mittleren, unveränderlichen Bestrahlung W_m, welche der veränderlichen Bestrahlung in ihrer Wirkung gleichkommt, von Bedeutung. W_m bezieht sich dann auf die Einheit der Fläche und der Zeit. Besäße die Oberfläche des Planeten die Eigenschaften eines schwarzen Körpers, so würde sie die gesamte Strahlung absorbieren und in Wärme verwandeln. In Wirklichkeit wird der Bruchteil R_p dieser Strahlung an der Oberfläche reflektiert werden, ohne zur Erwärmung beizutragen. R_p ist dann das Reflexionsvermögen der Oberfläche. Die in der Zeiteinheit absorbierte Strahlung ist

$$\frac{dQ_i}{dt} = a_p W_m, \tag{2}$$

wo

$$a_p = 1 - R_p$$

und das Absorptionsvermögen der Oberfläche bedeutet. Die Oberfläche des Planeten strahlt nun als erwärmter Körper dunkle Strahlung in den Himmelsraum aus. Wäre sie ein schwarzer Körper, so würde diese Ausstrahlung dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze folgen

$$\frac{dQ_r}{dt} = \sigma \Theta^4, \tag{3}$$

wo σ eine Konstante bedeutet,

$$\sigma = 0{,}76 \times 10^{-10} \frac{\text{gr cal}}{\text{cm}^2 \times \text{minut}}. \tag{4}$$

Für Körper, die nicht absolut schwarz sind, ist das Strahlungsgesetz nicht so genau bekannt. Nach Untersuchungen von Ferrel (2), Paschen (3) und Siegl (4) kann die Ausstrahlung beliebiger Körper durch die Gleichung dargestellt werden

$$\frac{dQ_r}{dt} = s\,\Theta^m, \tag{5}$$

wo s und m Konstanten sind, die von der Natur des Körpers und seiner Oberfläche abhängig sind. s ist immer kleiner als σ, während der Exponent m zwischen den Werten 4 und 5 schwankt und im allgemeinen wenig von 4 verschieden ist. Wir wollen ihn weiterhin gleich 4 annehmen.

Nach dem Kirchhoffschen Gesetze ist das Emissionsvermögen für eine gegebene Wellenlänge gleich dem Absorptionsvermögen desselben Körpers für dieselbe Wellenlänge, multipliziert mit dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers. Nimmt man dieses Gesetz auch für gemischte Strahlung als gültig an, was es nur annähernd ist, so ist die Ausstrahlung des Planeten für die Einheit der Oberfläche und der Zeit

$$\frac{dQ_r}{dt} = a_p' \sigma \Theta_p^4, \tag{6}$$

wo Θ_p die absolute Temperatur der Planetenoberfläche bedeutet, und a_p' sein mittleres Absorptionsvermögen für die emittierte dunkle Strahlung. Dies ist nicht mit a_p identisch, welches sich auf die Sonnenstrahlung also eine Strahlung höherer Temperatur bezieht.

Da nun keine Aufspeicherung der Wärme beim Planeten stattfindet, so muß die mittlere, absorbierte der mittleren, ausgestrahlten Wärmemenge gleich sein

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{dQ_r}{dt}, \tag{7}$$

oder

$$a_p' \sigma \Theta_p^4 = a_p W_m$$

und

$$\Theta_p^4 = \frac{a_p}{a_p'} \frac{W_m}{\sigma}. \tag{8}$$

Da man über die Größen a_p und a_p' nicht genügend unterrichtet ist, so nimmt man gewöhnlich an

$$a_p = a_p'$$

und erhält dann

$$\Theta_p^4 = \frac{W_m}{\sigma}. \tag{9}$$

Setzen wir nun in die Gleichung (9) für W_m die mittlere Bestrahlung J_m der Planetenoberfläche ein, welche wir erhalten, wenn wir den auf seine Oberfläche einfallenden Energiestrom

$$\frac{J_0}{\varrho^2} r^2 \pi$$

durch die Größe der Oberfläche dividieren

$$J_m = \frac{1}{4} \frac{J_0}{\varrho^2},$$

so erhalten wir die mittlere Temperatur der Oberfläche des Planeten aus:

$$\Theta_p^4 = \frac{1}{4} \frac{J_0}{\varrho^2} \frac{1}{\sigma}. \tag{10}$$

Ebenso kann man, wenn man für W_m die mittlere, jährliche Einstrahlung auf ein Breitenparallel des Planeten einsetzt, aus Gleichung (9) die mittlere Jahrestemperatur dieses Parallels erhalten.

§ 2. Die Oberflächentemperatur eines Planeten, wenn die Bestrahlung eine periodische Funktion der Zeit ist.

Wir haben schon erwähnt, daß das Wärmeleitungsvermögen der Erdkruste so gering ist, daß die innere Wärme des Erdkörpers die mittlere Temperatur der Oberfläche nicht beeinflußt. Trotzdem muß man mit dem Wärmeleitungsvermögen der Planetenoberflächen rechnen, wenn es sich nicht um eine konstante Bestrahlung handelt, sondern wie es durchweg der Fall ist, um eine, die periodischen Schwankungen unterworfen ist. Für die Erde hört schon auf 10 m Tiefe die tägliche und jährliche Schwankung der Temperatur auf. Es folgt daraus, daß im Sommer und bei Tage ein Wärmestrom von der Oberfläche bis zur Schicht der konstanten Temperatur stattfinden muß, im Winter und bei Nacht umgekehrt. Daher wird im Sommer und bei Tage die Temperatur der Oberfläche nicht diejenige Höhe erreichen, welche sie bei konstanter Bestrahlung erreichen müßte. Bezeichnet $u(x,t)$ die Temperatur einer Schicht im Abstande x von der Oberfläche zur Zeit t, so kann, wenn man nur vertikale Wärmeleitung in Betracht zieht, die Differentialgleichung des Wärmeflusses von der Oberfläche in der Form geschrieben werden

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{m^2 \partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}, \tag{11}$$

wo

$$m^2 = \frac{K}{c_p \varrho_p}. \tag{12}$$

Hier ist K der Koeffizient des vertikalen Wärmeleitungsvermögens, c_p die spezifische Wärme der Oberflächenschicht des Planeten und ϱ_p seine Dichte. Um diese partielle Differentialgleichung aufzulösen, müssen die Bedingungen an den Grenzflächen (Oberfläche und Fläche konstanter Temperatur) bestimmt werden. Nimmt man zunächst eine Bestrahlung von einfach periodischer Form an, so daß die Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit die Sonnenstrahlung

$$W_1(t) = a_0 + a_1 \cos \frac{2\pi}{T} t \tag{13}$$

erhält, dann ist die absorbierte Wärmemenge

$$\frac{dQ_i}{dt} = a_p W_1(t) = a_p \left(a_0 + a_1 \cos \frac{2\pi}{T} t \right),$$

wo a_p der Absorptionskoeffizient der Sonnenstrahlung ist. Wenn die Schwankungen der Temperatur, die durch diese veränderliche Bestrahlung hervorgerufen sind, bestimmt werden sollen, muß der Wärmemenge Rechnung getragen werden, die der Oberfläche des Planeten durch Wärmeleitung aus dem Inneren hinzugeführt wird. Diese kann ausgedrückt werden durch

$$\frac{dQ}{dt} = K\frac{\partial u(o,t)}{\partial x}. \qquad (14)$$

Der Ausdruck für das Strahlungsgleichgewicht der Oberfläche ist dann, wenn für Θ_p Celsiusgrade eingeführt werden, durch die Gleichung

$$\Theta_p = 273 + u(o,t)$$

folgender

$$\left.\begin{aligned} a_p\left(a_0 + a_1\cos\frac{2\pi}{T}t\right) + K\frac{\partial u(o,t)}{\partial x} = \\ = a_p\sigma\,[273 + u\,(o,t)]^4. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Um diese Gleichung aufzulösen, ist somit die Temperaturverbreitung im Inneren $-\frac{\partial u(o,t)}{\partial x}$, oder das Integral der Gleichung (11) zu kennen notwendig. Bei der Integration von (11) ist zu beachten, daß die Grenzbedingungen erfüllt sind. Eine davon ist die Gleichung (15). Eine zweite Grenzfläche kann bei $x = \infty$ angesetzt werden. Die Kenntnis der Temperatur an der Oberfläche für einen bestimmten Zeitpunkt ist nicht notwendig, weil wir es mit einer periodischen Bestrahlung zu tun haben, die man sich als unendlich lange dauernd denken kann. Der Einfluß des Anfangszustandes muß dabei verschwunden sein.

Das Problem kann in endlicher Form aufgelöst werden, wenn das zweite Glied der Gleichung (15) linear wird in bezug auf $u(o,t)$. Setzt man $u\,(o,t) = u_0 + \Delta u\,(t)$, wo u_0 konstant ist und einen Mittelwert darstellt, während $\Delta u\,(t)$ klein und variabel ist, so erhält man bei Vernachlässigung der höheren Potenzen vor $\Delta u\,(t)$

$$[273 + u\,(o,t)]^4 = (273 + u_0)^4 - 4\,(273 + u_0)^3\,u_0 + \\ + 4\,(273 + u_0)^3\,u\,(o,t)$$

oder, wenn man zur Abkürzung setzt

$$\begin{cases} \sigma\,[(273 + u_0)^4 - 4\,(273 + u_0)^3\,u_0] = hv_0 \\ 4\sigma\,(273 + u_0)^3 = h, \end{cases}$$

so erhält man

$$\sigma\,[273 + u\,(o,t)]^4 = h\,[v_0 + u\,(o,t)]; \qquad (16)$$

an Stelle von (15) tritt dann die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} u\,(o,t) - \frac{K}{a_p h}\frac{\partial u\,(o,t)}{dx} = \frac{a_0}{h} - v_0 + \\ + \frac{a_1}{h}\cos\frac{2\pi}{T}t\ldots \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Jetzt bietet die Integration der Gleichung (11) keine Schwierigkeiten mehr. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, wollen wir die Resultate dem Sinne nach vorwegnehmen.

1. Die Funktion $u\,(x,t)$ ist eine periodische Funktion von derselben Periode wie die der Bestrahlung. Die Oberflächentemperatur $u\,(o,t)$ ist außerdem abhängig von den Konstanten a_0, a_1, a_p und m^2. Die mittlere Temperatur der Oberfläche u_0 ist nur annähernd gleich derjenigen, welche sich bei konstanter Bestrahlung ergab.

2. Die Epochen der Maxima und Minima der Temperatur erfahren gegen diejenigen der Bestrahlung eine Phasenverschiebung ε, welche ebenfalls von den obengenannten Konstanten abhängig ist.

Diese Sätze bleiben auch bestehen, wenn die Bestrahlung nicht die einfache Form (13) hat, sondern allgemein eine periodische Funktion der Zeit ist und die Amplitude der Oberflächentemperatur groß ist. In diesem Falle kann das Strahlungsgesetz nicht mehr wie in (16) als lineare Funktion der Temperatur der Oberfläche dargestellt werden und die Aufgabe der Integrierung von (11) kann nur durch sukzessive Näherungen gelöst werden, wobei der Ausdruck (16) den Ausgangswert bietet.

Auch hier übergehen wir die Resultate der Integration, die auf dem genannten Wege keine Schwierigkeiten bietet, und wollen nur die Anwendung der Theorie auf die Temperaturbestimmung der Mondoberfläche, wie sie der Verfasser ausgeführt hat, in Zahlen mitteilen. Der Wert dieser Tabelle ist in hohem Grade durch die Genauigkeit der eingeführten Konstanten und die Gültigkeit der Voraussetzung, daß das Absorptionsvermögen a_p für die Sonnenstrahlung dasselbe ist wie für die Wärmestrahlung a'_p, abhängig. Für letzteres ist ein Wert angenommen, welcher der Wärmestrahlung der Erdoberfläche entspricht:

$$a_p = 0{,}92.$$

Für die Konstante m^2 ist der Wert 1,00 eingesetzt, der sich nach (12) für $K = 0{,}50$ und $c_p\varrho_p = 0{,}50$ ergibt, welche Zahlen den irdischen Graniten näherungsweise entsprechen. Bei der Berechnung ist weiterhin die Veränderung der Sonnendeklination und des Mondabstandes von der Sonne vernachlässigt und letzterer gleich 1 angenommen. Die Länge des Mondtages beträgt 42,500 Minuten. In Zentimetern, Gramm und Minuten sind auch die obigen Werte der Konstanten K und c_p gemessen. Die Tabelle veranschaulicht die sich bei diesen Voraussetzungen ergebenden Mondtemperaturen in Celsiusgraden für verschiedene Zenitdistanzen

der Sonne, wobei die Rechnung symmetrisch für die Vor- und Nachmittagsstunden, letztere für die Zeiten höchster Temperatur durchgeführt ist.

Tabelle I.

Mondtemperaturen nach Milankowitsch.

Z.	Vormittag	Nachmittag
0	$+97{,}0^0$	$+97{,}0^0$
15	$+88{,}5$	$+100{,}5$
30	$+71{,}0$	$+96{,}7$
45	$+45{,}5$	$+85{,}5$
60	$+5{,}5$	$+69{,}0$
75	$-32{,}0$	$+44{,}5$
90	$-53{,}8$	$+8{,}8$
105	$-51{,}0$	$-7{,}0$
120	$-47{,}7$	$-14{,}7$
135	$-44{,}5$	$-20{,}0$
150	$-40{,}5$	$-24\ 4$
165	$-36{,}5$	$-20{,}0$
180	$-33{,}0$	$-33{,}0$

Die neuesten Strahlungsmessungen der Mondoberfläche von Coblentz sind leider noch nicht veröffentlicht. Sie werden eine gute Kontrolle für die Zahlen dieser Tabelle und ihre Voraussetzungen ergeben. Die älteren Strahlungsmessungen sind experimentell noch so unvollkommen, daß sie für diesen Zweck nicht genügen.

§ 3. Ältere Temperaturbestimmungen der Mondoberfläche.

Von den älteren Temperaturbestimmungen der Mondoberfläche von Rosse (3), Boedikker (4), Langley (5) und Very (6) haben besonders diejenigen des letzteren eine Berühmtheit erreicht. Sie beruhen auf bolometrischen Messungen der Mondstrahlung bei verschiedenen Phasen. Hierbei wurde zum ersten Male eine Trennung der reflektierten Sonnenstrahlung von der dunklen Strahlung des Mondes mit Hilfe eines Glasfilters vorgenommen. Dieses Filter war für Strahlung von größerer Wellenlänge als $3\,\mu$ nahezu undurchlässig. Die Mondstrahlung, durch dieses Filter gemessen, enthielt somit fast ausschließlich die reflektierte Sonnenstrahlung, während ohne Filter auch die dunkle Strahlung des Mondes wirksam war. Aus diesen Messungen leitete Very die Temperaturschwankungen auf dem Monde ab und erhielt dabei eine Amplitude von -273^0 C bis $+181^0$ C. Die Berechnung gibt aber zu manchen Bedenken Anlaß. Very berechnet die Ausstrahlung der Mondoberfläche und ihre Temperatur in der Voraussetzung, daß die Hälfte der dunklen Strahlung des Mondes von der irdischen Atmosphäre absorbiert ist, und daß diese Wärmestrahlung des Mondes ein von ihm selbst formuliertes Gesetz befolgt. Hierbei wird eine Proportionalität zwischen der reflektierten Sonnenstrahlung und der Eigenstrahlung des Mondes angenommen. Das von Very verwendete Strahlungsgesetz ergibt, daß die Gesamtstrahlungen bei den Temperaturen von 100^0 und 300^0 abs. sich verhalten wie 1 zu 11, während nach dem Stefanschen Gesetze, das wir heute allein annehmen dürfen, dieses Verhältnis sein müßte: 1 zu 81. Die Veryschen Mondtemperaturen und ihre enorm große Amplitude können deshalb heute nicht mehr gelten.

§ 4. Der Einfluß der Rotation eines Planeten auf die Temperatur seiner Oberfläche.

Ist die Bestrahlung eines Oberflächenelements des Planeten eine einfache Schwingung um einen Mittelwert a_0

$$W_1(t) = a_0 + a_1 \cos \frac{2\pi}{T} t, \tag{18}$$

so ist für die Oberfläche eines erkalteten Planeten, ohne Wärmezufluß aus dem Inneren, auf Grund des Vorigen auch die Temperatur in erster Näherung eine einfache periodische Funktion

$$\Theta = \Theta_0 + A_1 \cos\left(\frac{Q(u,t)}{T} - \varepsilon\right), \tag{19}$$

die um den Mittelwert Θ_0 schwankt und wo die Amplitude A_1 und die Phase ε von dem oben genannten physikalischen Eigenschaften der Oberfläche abhängig sind. Die mittlere Temperatur Θ_m während einer Periode wäre somit gleich Θ_0. Sie ist von der Breite φ des Elementes der Oberfläche abhängig. Zu ihrer Ableitung kann die Gleichung (9) dienen, wenn für W_m der Wert

$$W_m = \frac{J_0}{\varrho^2} \cos \varphi = B_\varphi \tag{20}$$

eingesetzt wird. Die Größe der Periode dürfte demnach keinen Einfluß auf die mittlere Temperatur der Oberfläche haben.

Wir wollen aber an 2 Beispielen zeigen, die allerdings die äußersten Grenzfälle der Rotationsgeschwindigkeiten sind, daß diese Schlußfolgerung nicht streng richtig ist, wie das schon oben angedeutet wurde.

Wir nehmen die Rotationsgeschwindigkeit unendlich groß an. In diesem Falle findet keine tägliche Temperaturschwankung statt und alle Punkte der Oberfläche können als der mittleren täglichen Bestrahlung ausgesetzt gedacht werden. Diese ist, wenn man die Ebene des Äquators

des Planeten mit derjenigen der Planetenbahn zusammenfallen läßt, gleich

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} B_\varphi \cos w \, dw = \frac{B_\varphi}{\pi}.$$

Die mittlere Temperatur für die Breite φ wird dann nach (9)

$$\Theta_\varphi = \sqrt{\frac{B_\varphi}{\pi\sigma}}. \qquad (21)$$

Der andere Fall ist derjenige eines Planeten, für den die Umlaufszeit um die Sonne und die Rotationszeit einander gleich sind, die Sonne also nur eine Seite des Planeten beleuchtet und für den gegebenen Punkt der Oberfläche stets dieselbe Höhe hat. Der Einfallswinkel der Sonnenstrahlen ist hier durch die Gleichung gegeben

$$\cos i = \cos\varphi \cos w,$$

wo w die vom Meridiane der Sonne aus gerechnete Länge ist. Es wird also die Bestrahlung im Parallel φ gleich $B_\varphi \cos w$, und dementsprechend die mittlere Temperatur des Parallels φ

$$\Theta_\varphi^1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt[4]{\frac{B_\varphi}{\sigma}}\int\limits_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \sqrt[4]{\cos w}\, dw. \qquad (22)$$

Dieser Wert ist von demjenigen nach (21) berechneten wesentlich verschieden. Die Ausrechnung der Formel (22) ergibt

$$\Theta_\varphi^1 : \Theta_\varphi = 0{,}56. \qquad (22')$$

Die beiden extremen Fälle für die Rotationsgeschwindigkeit weisen somit darauf hin, daß mit Abnahme derselben die mittlere Temperatur der Oberfläche abnimmt. Der Betrag dieser Abnahme kann aus dem gefundenen Verhältnis freilich auch nicht annähernd geschätzt werden; die Beziehung (22′) kann aber, wenn Strahlungsmessungen von Satelliten vorliegen werden, zur Entscheidung über ihre unbekannte Rotationszeit von Bedeutung sein.

§ 5. Über die Wirkung der Atmosphäre auf die Bestrahlung eines Planeten durch die Sonne.

Bei der Erörterung des Einflusses der Atmosphärenhülle auf die Temperatur eines Planeten ist es in Anbetracht der geringen Ausdehnung der Atmosphären im Vergleich zu den Dimensionen des Planeten zulässig die Oberfläche des Planeten und die Begrenzung der Atmosphäre als eben anzusehen und auch die Refraktion der Strahlen in erster Annäherung zu vernachlässigen. Wir denken uns die Atmosphäre aus unendlich dünnen homogenen Schichten stetig abnehmender Dichte bestehend, so daß die Intensität der Strahlen in irgendeiner Höhe x über der Oberfläche nur von dieser Höhe abhängig ist. Es sei diese Intensität $J'(x)$. Beim Passieren der Atmosphäre nimmt diese Strahlung infolge der Absorption und der Zerstreuung des Lichtes proportional dem zurückgelegten Wege und der Stärke der Strahlung ab, woraus sich der Bouger-Lambertsche Ansatz ergibt:

$$dJ'x() = a(x)\, J'(x) \sec z\, dx. \qquad (23)$$

Hier ist z der Einfallswinkel der Strahlung und $a(x)$ der für die Höhe x gültige Proportionalitätsfaktor. Das Zeichen der rechten Seite ist $+$, weil die Höhen x von der Oberfläche nach oben gerechnet werden. Die Integration dieser Gleichung für die ganze Höhe der Atmosphäre h ergibt für die Intensität der Strahlung an der Oberfläche

$$J'(0) = J'(h)\, e^{-\sec z \int_0^h a(x)\,dx} = J'(h)\, p^{\sec z}, \qquad (24)$$

wo

$$p = e^{-\int_0^h a(x)\,dx} \qquad (25)$$

der Transmissionskoeffizient genannt wird. Zu seiner Bestimmung ist die Kenntnis der Funktion $a(x)$ notwendig. Nun ist $J(h)$ gleich der Intensität der Strahlung an den Grenzen der Atmosphäre, d. h. nach (1) $J'(h) = \frac{J_0}{\varrho^2}$. Die von der Atmosphäre hindurchgelassene, direkte Sonnenstrahlung ist deshalb $\frac{J_0}{\varrho^2} p^{\sec z} \cos z$. Will man die gesamte, auf die beleuchtete Kugel einfallende, direkte Sonnenstrahlung bestimmen, so hat man die auf die Zone $2\pi r^2 \sin z\, dz$ einfallende Strahlung in den Grenzen O bis $\frac{\pi}{2}$ zu integrieren und erhält

$$J_a = 2\pi r^2 \frac{J_0}{\varrho^2} \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} p^{\sec z} \sin z \cos z\, dz. \qquad (26)$$

Derselbe Ausdruck bei $p = 1$ ergibt die einfallende Strahlung ohne Atmosphäre. Wir haben also die Möglichkeit, wenn wir den Ausdruck (26) für verschiedene Werte von p numerisch auswerten, das Verhältnis der direkten Sonnenstrahlung des Planeten mit und ohne Atmosphäre miteinander zu vergleichen. Folgende Tabelle enthält die Quotienten der beiden Bestrahlungen $\frac{J_a}{J}$.

p	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{J_a}{J}$	0,435	0,550	0,680	0,830	1,000

§ 6. Die direkte und diffuse Strahlung.

Im Vorigen ist nur von der direkten bis zur Oberfläche durchdringenden Strahlung die Rede gewesen. Ein großer Teil des Verlustes, den die direkte Strahlung in der Atmosphäre erleidet, kommt der Oberfläche des Planeten als diffuse Strahlung zugute, indem nur ein Teil der letzteren in den Himmelsraum ausgestrahlt wird. Der Vorgang der Absorption und Diffusion der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre eines Planeten ist sehr verwickelt. Wir wissen, daß auf der Erde die Absorption der Atmosphäre eine selektive ist und daß die Sonnenstrahlung, die bis zur Erdoberfläche hindurchdringt, von derselben ebenfalls selektiv absorbiert wird. Der in Wärme verwandelte Teil der Sonnenstrahlung wird auf seinem Wege durch die Atmosphäre zum größten Teil durch die Wasserdämpfe der Luft absorbiert, während der von der Oberfläche reflektierte Teil nur unbedeutend geschwächt wird. Ähnlich müssen wir uns die Vorgänge auf den anderen Planeten denken, die von Atmosphären umgeben sind. Die Verwandlungen der Sonnenenergie beim Vorgange der Reflexion können freilich dabei prozentuell von denjenigen auf der Erde verschieden sein. Besonders stark ist die Lichtzerstreuung und der nach dem Himmelsraum reflektierte Teil der Lichtstrahlung, wenn die Atmosphäre des Planeten Wolken enthält. Da diese auf verschiedener Höhe liegen können, und eine verschiedene Mächtigkeit besitzen können, dabei auch veränderliche Gebilde sind, so wird das Problem der Temperaturbestimmung durch dieselben noch mehr erschwert. Eine gewisse Schematisierung des Problems ist deshalb notwendig. Bezeichnet A die Albedo des Planeten, d. h. den Bruchteil der einfallenden Sonnenstrahlung, welcher in den Weltenraum zurückreflektiert wird, so ist $1-A$ der von der Oberfläche des Planeten und seiner Atmosphäre absorbierte Teil. Man kann annehmen, daß an die Grenze der Atmosphäre an Stelle von $J'(h)$ die Energiemenge

$$J''(h) = (1-\mathrm{A})\frac{J_0}{\varrho^2} \tag{27}$$

anlangt, und diese Strahlung der Absorption in der Atmosphäre unterliegt. $J''(x)$ sei die Intensität der direkten und diffusen Strahlung auf der Höhe x über der Oberfläche. Nur die direkte Strahlung durchläuft beim Einfallswinkel z die Strecke $\sec z\,dx$, während die diffuse Strahlung die Elementarschicht dx in allen möglichen Richtungen durchläuft. Man wird aber für Planetenatmosphären von geringer Dichte der Einfachheit halber auch ihren Weg gleich $\sec z\,dx$ ansetzen dürfen und an Stelle der Gleichung (23) schreiben

$$d\,J''(x) = a_1(x)\,J''(x)\sec z\,dx, \tag{28}$$

wo $a_1(x)$ das Absorptionsvermögen in der Höhe x bedeutet. Die Integration ergibt für die Intensität der an der Oberfläche anlangenden direkten und diffusen Strahlung

$$J''(0) = J''(h)\,p_a^{\sec z} = (1-A)\frac{J_0}{\varrho^2}p_a^{\sec z} \tag{29}$$

p_a ist der Transmissionskoeffizient der Atmosphäre für direkte und diffuse Strahlung

$$p_a = e^{-\int_0^h a_1(x)\,dx} \tag{30}$$

§ 7. Über den Absorptionskoeffizienten $a_1(x)$.

Man muß annehmen, daß die Atmosphäre des Planeten gleich derjenigen der Erde ein Gemisch verschiedener Gase darstellt, welche das Daltonsche Gesetz befolgen. Man kann daher jedes Gas einzeln behandeln und ihre Wirkungen addieren. Die Anwesenheit des Wasserdampfes verwickelt aber das Problem und muß daher gesondert diskutiert werden. Wir nehmen also an, die Atmosphäre bestehe aus einem idealen Gase, welches der Zustandsgleichung

$$vp = R\Theta$$

genügt, oder in anderer Form, wenn die Dichtigkeit in der Höhe x durch $\varrho(x)$ bezeichnet wird,

$$p(x) = R\,\Theta(x)\,\varrho(x) \tag{31}$$

$\Theta(x)$ ist die absolute Temperatur für die Höhe x und R die für das Gas charakteristische Konstante. Das spezifische Gewicht $\sigma(x)$ ist

$$\sigma(x) = g(x)\,\varrho(x),$$

wo $g(x)$, die Beschleunigung der Schwerkraft, mit derjenigen an der Oberfläche des Planeten g durch die Gleichung zusammenhängt

$$\frac{g(x)}{g} = \frac{r^2}{(r+x)^2}.$$

Bei den geringen Dimensionen der Atmosphären kann aber die rechte Seite dieser Gleichung gleich 1 gesetzt werden, woraus sich ergibt

$$\sigma(x) = g\,\varrho(x). \tag{32}$$

Außerdem ist

$$dp(x) = -\sigma(x)\,dx$$

und daher ergibt die Differentiation der Gleichung (31)

$$R\varrho(x)\,d\Theta(x) + R\Theta(x)\,d\varrho(x) = -g\varrho(x)\,dx. \quad (33)$$

Zur Integration dieser Gleichung ist noch eine Beziehung zwischen $\varrho(x)$ und $\Theta(x)$ notwendig, die uns fehlt. Wir können aber bei der Bestimmung der Absorption der unteren Atmosphärenschicht (bei der Erde die Troposphäre) diese als isotherm betrachten

$$\Theta(x) = \Theta \text{ und } d\Theta(x) = 0$$

und statt (33) schreiben

$$R\Theta\,d\varrho(x) = -g\varrho(x)\,dx$$

oder auch

$$\frac{d\varrho(x)}{\varrho(x)} = -\frac{dx}{H},$$

wo

$$H = \frac{R\Theta}{g}. \quad (34)$$

Die Integration über die Atmosphäre ergibt das Gesetz für die Abnahme der Dichte der isothermen Atmosphäre

$$\varrho(x) = \varrho_0 e^{-\frac{x}{H}}. \quad (35)$$

H ist hier die Höhe einer homogenen Atmosphäre, die überall die an der Oberfläche des Planeten bestehende Dichte ϱ_0 besitzt und denselben Druck ausübt wie die wirkliche Atmosphäre. In der Tat betrachtet man die Gesamtmasse einer Luftsäule über der Einheit der Planetenoberfläche, so ist

$$M = \int_0^\infty \varrho(x)\,dx = \varrho_0 \int_0^\infty e^{-\frac{x}{H}}dx = \varrho_0 H. \quad (36)$$

Da die Atmosphäre aus einer Mischung mehrerer idealer Gase besteht, können auf Grund des Daltonschen Gesetzes die obigen Gleichungen (35) und (36) für jedes Gas einzeln hingeschrieben werden, nur haben ϱ_0 und H verschiedene Werte. Bezeichnet man die Dichtigkeit der Gase durch $\varrho_1\ \varrho_2\ \varrho_3 \ldots$, die entsprechenden Höhen ihrer Atmosphären durch $H_1\ H_2\ H_3 \ldots$, so wird die Dichte der wirklichen Atmosphäre gegeben sein durch den Ausdruck

$$\varrho(x) = \varrho_1 e^{-\frac{x}{H_1}} + \varrho_2 e^{-\frac{x}{H_2}} + \varrho_3 e^{-\frac{x}{H_3}} + \ldots$$

Die Abnahme der Dichte für die einzelnen Gase ist natürlich verschieden und daher auch das Mischungsverhältnis. Die irdische Atmosphäre besteht vorwiegend aus Sauerstoff und Stickstoff, für welche Gase die Konstante R_0 nur wenig verschieden ist. Man kann daher für die Erde ansetzen $H_1 = H_2 = H$ und $\varrho_1 + \varrho_2 = \varrho$ und ϱ als die Dichte der trockenen Luft an der Erdoberfläche ansehen.

§ 8. Der Anteil des Wasserdampfes

ist in der irdischen Atmosphäre außerordentlich veränderlich; nach Hann[7]) darf man den mittleren Dampdruck in verschiedenen Höhen $e(x)$ der dritten Potenz des atmosphärischen Druckes proportional ansetzen

$$\frac{e(x)}{e(0)} = \left[\frac{p(x)}{p(0)}\right]^3.$$

In einer isothermen Atmosphäre, die nicht von Wasserdampf gesättigt ist, kann man den Dampfdruck als proportional der Dichte des Wasserdampfes ansehen. Somit hat man auch

$$\varrho'(x) = \varrho_0' \left[\frac{p(x)}{p(0)}\right]^3$$

und, da Θ konstant ist, auf Grund von (35)

$$\frac{p(x)}{p(0)} = \frac{\varrho(x)}{\varrho_0} = e^{-\frac{x}{H}},$$

woraus folgt

$$\varrho'(x) = \varrho_0' e^{-\frac{3x}{H}} = \varrho_0' e^{-\frac{x}{H'}},$$

wo

$$H' = \frac{H}{3}. \quad (37)$$

Diese Gleichung bestimmt die Abnahme der Dichte des Wasserdampfes mit der Höhe in der unteren isothermen Schicht der Atmosphäre. Sie hat dieselbe Form wie die Gleichung (35), doch bedeutet in ihr H' nicht mehr die Höhe einer reinen Wasserdampfatmosphäre gleicher Dichte. Eine solche hätte eine viel größere Höhe. Die Gleichungen (35) und (37) gestatten es nun den Absorptionskoeffizienten $a(x)$ bei den gemachten Voraussetzungen abzuleiten. Da dieser der Dichte der Gase proportional sein muß, wie das in allen Theorien der Lichtextinktion angenommen wird, dabei verschieden ist für verschiedene Gase, so ist der Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten eines Gemisches von Gasen oder einer Atmosphäre auf Grund des Vorigen

$$a_1(x) = a_1 e^{-\frac{x}{H_1}} + a_2 e^{-\frac{x}{H_2}} + a_3 e^{-\frac{x}{H_3}} + \ldots.$$

wo $a_1\ a_2 \ldots$ neue Konstanten bedeuten. Der Transmissionskoeffizient der Atmosphäre ist dann auf Grund von (30)

$$p_a = e^{-a_1 H_1 - a_2 H_2 - a_3 H_3} \ldots. \quad (38)$$

während das Absorptionsvermögen

$$a_m = 1 - p_a$$

ist.

Bestände die Atmosphäre nicht aus einer Mischung, sondern aus den einzelnen Gasen, so wären ihre Absorptionskoeffizienten

$$a'_m = 1 - e^{-a_1 H_1}, \quad a''_m = 1 - e^{-a_2 H_2}, \quad a'''_m = 1 - e^{-a_3 H_3}.$$

Entwickelt man den Ausdruck (38) nach Beschränkung auf drei Gaskomponenten, so erhält man

$$a_m = 1 - (1 - a'_m)(1 - a''_m)(1 - a'''_m).$$

Dieses a_m ist, wie man sieht, nur dann gleich der Summe der Absorptionsvermögen der einzelnen Gase

$$a_m = a'_m + a''_m + a'''_m, \tag{39}$$

wenn man die Produkte $a'_m a''_m$ als klein vernachlässigen kann.

§ 9. Zusammenhang zwischen der Bestrahlung und der Temperatur eines Planeten mit Atmosphäre.

Die Ausführungen in § 1 über die Abhängigkeit der Temperatur von der Bestrahlung können jetzt auf einen Planeten mit Atmosphäre erweitert werden. Die in Formel (27) ausgedrückte Strahlungsmenge, welche bis zur Oberfläche des Planeten gelangt, wird von ihr vollständig absorbiert, da im Ausdrucke A der gesamten Reflexion schon Rechnung getragen ist. Aber außer dieser direkten und diffusen Sonnenstrahlung, welche wir für die Oberfläche mit $W(o, t)$ bezeichnen, erhält dieselbe noch diejenige dunkle Strahlung, welche die erwärmte Atmosphäre ihr zustrahlt. Auch von dieser können wir annehmen, daß sie vollständig von der Oberfläche absorbiert wird. Bezeichnet man ihre Intensität in der Höhe x durch $O(x, t)$, so ist $O(h, t)$ an der Grenze der Atmosphäre gleich o. Der Ausdruck für das Strahlungsgleichgewicht ist

$$\frac{dQ_r}{dt} = W(o, t) + O(o, t), \tag{40}$$

wo $\frac{dQ_r}{dt}$ die in der Zeiteinheit von der Oberfläche ausgestrahlte Wärmemenge bedeutet. Hieraus ergibt sich der Ausdruck für die absolute Temperatur der Oberfläche

$$a_p \sigma \Theta_p^4 = W(o, t) + O(o, t). \tag{41}$$

§ 10. Der Einfluß einer dünnen Atmosphärenschicht auf die Temperatur der Oberfläche.

Der Ausdruck für $O(o, t)$, die Gegenstrahlung der Atmosphäre, ist sehr einfach, wenn man sich dieselbe als isotherme Schicht gleichmäßiger Dichte denkt, was für den Fall des Planeten Mars denkbar ist. Wir nehmen also an, die Atmosphäre des Planeten habe die geringe Höhe h, die Dichte ϱ_0 und die Temperatur Θ. Es ist dann

$$a_1(x) = k_1 \varrho_0$$

und

$$p_a = e^{-k_1 \varrho_0 h}. \tag{42}$$

Wir suchen jetzt den Ausdruck für die von der Atmosphäre absorbierte Strahlung. $W(h, t)$ bezeichnet die Strahlungsmenge auf der Einheit der Fläche an der Grenze der Atmosphäre und ist daher

$$W(h, t) = J''(h) \cos z = (1 - A) W_1(t),$$

wo $W_1(t)$ die Strahlungsmenge pro Zeit- und Flächeneinheit bedeutet, die bei Abwesenheit der Atmosphäre einfallen würde. An die Oberfläche des Planeten gelangt die Strahlungsmenge $W(o, t)$. Die Atmosphäre absorbiert also

$$\left.\begin{aligned}(1 - A) W_1(t) - W(o, t) &= \\ = a_m(z)(1 - A) W_1(t),&\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

wo

$$a_m(z) = 1 - p_a^{\sec z}.$$

Das ist die von der Atmosphäre absorbierte Strahlungsmenge, soweit sie von der direkten und diffusen Sonnenstrahlung selbst herrührt. Außerdem absorbiert aber die Atmosphäre einen Teil der Wärmestrahlung des Planeten. Bezeichnet man durch $E(x)$ die Intensität dieser Strahlung im Abstande x, dann ist

$$dE(x) = -a_2(x) E(x) dx, \tag{44}$$

wo $a_2(x)$ das Absorptionsvermögen der Atmosphäre für dunke Strahlung in der Höhe x über der Planetenoberfläche bedeutet. Da nun

$$E(o) = \frac{dQ_r}{dt},$$

so ergibt die Integration von (44)

$$\left.\begin{aligned}E(x) &= \frac{dQ_r}{dt} e^{-\int_0^x a_2(x)\,dx} \\ \text{und} \\ E(h) &= \frac{dQ_r}{dt} e^{-\int_0^h a_2(x)\,dx}\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

wo

$$e^{-\int_0^h a_2(x)\,dx} = p'_a \tag{45'}$$

der Transmissionskoeffizient der Atmosphäre für dunkle Strahlung ist. Hierbei ist die ursprüngliche Voraussetzung dieses § gleicher Temperatur und Dichte fallen gelassen. Kehrt man zu ihr zurück, so ist

$$a_2(x) = k\varrho_0 \text{ und } p'_a = e^{-k\varrho_0 h}. \tag{46}$$

Bezeichnet man durch $a'_m = 1 - p'_a$ das Absorptionsvermögen der Atmosphäre für die dunkle Strahlung des Planeten, so hat man also für die gesamte von der Atmosphäre absorbierte Strahlungsmenge den Ausdruck

$$a_m(z)(1-A)W_1(x) + a'_m \frac{dQ_r}{dt}.$$

Bei den gemachten Voraussetzungen über die Isothermie und gleiche Dichte der Atmosphäre muß sie von beiden begrenzenden Ebenen die gleiche Strahlungsmenge ausstrahlen. Die nach der Planetenoberfläche gerichtete Strahlung haben wir durch $O(o,t)$ bezeichnet. Es ist also die Differenz des obigen Ausdruckes gegen $2O(o,t)$ die Energie, welche zur Erwärmung der Atmosphäre verwandt worden ist. Daher ist, wenn c die spezifische Wärme der Atmosphäre bedeutet

$$c\varrho_0 h \frac{d\Theta}{dt} = a_m(z)(1-A)W_1(t) + \\ + a'_m \frac{dQ_r}{dt} - 2O(o,t).$$

Nun kann auch $O(o,t)$ durch das Stephansche Strahlungsgesetz dargestellt werden in der Form

$$O(o,t) = a'_m \sigma \Theta^4$$

und $\frac{dQ_r}{dt}$, ebenso nach Gleichung (6). Wir erhalten daher

$$\left.\begin{aligned} c\varrho_0 h \frac{d\Theta}{dt} &= a_m(z)(1-A)W_1(t) + \\ &+ a'_m a_p \sigma \Theta_p^4 - 2a'_m \sigma \Theta^4. \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

In dieser Gleichung kann noch Θ_p^4 ersetzt werden durch seinen Ausdruck in Gleichung (41), den wir mit Hilfe von (43) in folgender Form schreiben:

$$a_p \sigma \Theta_p^4 = [1 - a_m(z)](1-A)W_1(t) + a'_m \sigma \Theta^4. \quad (48)$$

Dann ergibt die Integration von (47) den Ausdruck für die Temperatur der Atmosphäre als Funktion der Zeit.

§ 11. Die Glashauswirkung der Atmosphäre.

Setzt man in den Gleichungen (47), (48) die Strahlung als konstant voraus

$$W_1(t) = W_m, \quad (49)$$

so wird in der Atmosphäre eine konstante Temperatur herrschen, $\frac{d\Theta}{dt} = 0$, und man erhält an Stelle von (48) und (47) die Gleichungen

$$a_p \sigma \Theta_p^4 - a'_m \sigma \Theta^4 = (1-a_m)(1-A)W_m, \quad (50)$$

$$a'_m a_p \sigma \Theta_p^4 - 2a'_m \sigma \Theta^4 = -a_m(1-A)W_m, \quad (51)$$

woraus sich ergibt

$$\Theta_p = \sqrt[4]{\frac{1}{a_p \sigma} \frac{2-a_m}{2-a'_m}(1-A)W_m}, \quad (52)$$

$$\Theta = \sqrt[4]{\frac{1}{a'_m \sigma} \frac{a_m + a'_m(1-a_m)}{2-a'_m}(1-A)W_m}, \quad (53)$$

Für einen Planeten ohne Atmosphäre ist die Temperatur durch Gleichung (9) gegeben. Das Verhältnis der Werte Θ_p nach (52) und (9) ergibt die Wirkung der Atmosphäre, welche in der Literatur den Namen der Glashauswirkung erhalten hat. Dieses Verhältnis ist

$$G = \sqrt[4]{\frac{2-a_m}{2-a'_m} \frac{1-A}{a_p}}. \quad (54)$$

Für den speziellen Fall, daß keine Reflexion an der Oberfläche und an der Atmosphäre stattfindet, d. h. die ganze einfallende Strahlung absorbiert wird, $A = O$, $a_p = 1$, folgt

$$G = \sqrt[4]{\frac{2-a_m}{2-a_m}}. \quad (55)$$

G ist größer als die Einheit, da $a_m < a'_m$. Seinen Maximalwert

$$\sqrt[4]{2} = 1{,}189$$

erreicht der obige Ausdruck für

$$a_m = O;\ a'_m = 1,$$

d. h. wenn die Atmosphäre gar keine einfallende Strahlung absorbiert, dagegen die ganze Strahlung des Planeten, in welchem Falle die Temperatur des Planeten durch die Atmosphäre um 19 Proz. erhöht wird. Da Glas nahezu die obigen Eigenschaften besitzt, für die helle Strahlung durchsichtig und für die Wärmestrahlung undurchsichtig zu sein, so ist ein von Glasfenstern abgeschlossener Raum immer wärmer als die äußere Luft, weshalb dasselbe auch für Treibhäuser verwendet wird. Eine ähnliche, wenn auch nicht so stark ausgeprägte Wirkung, besitzen feuchte Luft und Wolken, deren Wirkung deshalb mit derjenigen des Glashauses verglichen wird. Darauf hat wohl Tyndall (8) zum ersten Male aufmerksam gemacht.

§ 12. Die Differentialgleichung des Strahlungsvorganges in den Atmosphären der Planeten.

Wir behandeln jetzt den allgemeinen Fall, wo die Atmosphäre des Planeten eine beliebige Höhe h' besitzt, und ihre Dichte und Temperatur eine beliebige aber stetige Funktion der Höhe x ist. Dann sind die Absorptionsvermögen $a_1(x)$ und $a_2(x)$ für die Sonnen-

strahlung und die dunkle Strahlung ebenfalls Funktionen der Höhe.

Wir betrachten eine Elementarschicht S_x der Atmosphäre im Abstande x von der Oberfläche und von der Dicke dx. Diese Schicht wird durchströmt durch folgende Strahlungen: die direkte und diffuse Strahlung der Sonne; die dunkle Strahlung der Atmosphäre, die nach der Oberfläche des Planeten gerichtet ist und die wir mit $O(xt)$ bezeichnet haben; und endlich durch die dunkle Strahlung, die nach dem Himmelsraum gerichtet ist, welche wir mit $U(xt)$ bezeichnen wollen. Diese letztere besteht aus der dunklen Strahlung der Planetenoberfläche und der dunklen Strahlung der Atmosphäre, welche letztere für $x=0$ als verschwindend angesehen werden kann, so daß

$$U(0,t)=\frac{dQ_r}{dt}. \qquad (56)$$

Von diesen Strahlungen sind folgende Teile durch die Schicht S_x absorbiert: von der Sonnenstrahlung die Menge $dW=a_1(x)\,W(x,t)\sec z\,dx$, von den Strahlungen $O(x,t)$, $U(x,t)$ die Mengen $a_2(x)\,O(x,t)\,dx$ und $a_2(x)\,U(x,t)\,dx$. Bezeichnet man durch $\varepsilon(x,t)\,dx$ die Strahlungen, welche die Schicht S_x durch die beiden Grenzflächen aussendet, so erhält man für die absorbierte Strahlung, welche in Wärme verwandelt wird

$$\left.\begin{aligned}\frac{dQ}{dt}&=c\varrho(x)\frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}dx=\\&=\left[(a_1(x)\,W(x,t)\sec z+a_2(x)\,O(x,t)+\right.\\&\quad\left.+a_2(x)\,U(x,t)-2\varepsilon(x,t)\right]dx.\end{aligned}\right\} \qquad (57)$$

Hier bedeutet c die spezifische Wärme der Atmosphäre für die Einheit der Masse bei konstantem Volumen. Es werden hierbei die Konvektionsströme vernachlässigt. Zu dieser Differentialgleichung (57) kommen zwei andere hinzu. Beim Hindurchgehen der Strahlung $O(x,t)$ durch die Schicht S_x wird dieselbe um den Betrag $a_2(x)\,O(x,t)\,dx$ geschwächt, d. h. in der Richtung $+x$ um denselben Betrag vergrößert. Außerdem wächst sie um den Betrag $\varepsilon(x,t)$ durch Emission nach der Planetenoberfläche, oder nimmt um denselben Betrag ab in der Richtung $+x$. Wir haben daher

$$\frac{\partial O(x,t)}{dx}=a_2(x)\,O(x,t)-\varepsilon(x,t). \qquad (58)$$

Eine ähnliche Betrachtung in bezug auf die Strahlung $U(x,t)$ führt zu der Gleichung

$$\frac{\partial U(x,t)}{\partial x}=-a_2(x)\,U(x,t)+\varepsilon(x,t). \qquad (59)$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned}O(x,t)+U(x,t)&=Y(x,t),\\O(x,t)-U(x,t)&=Z(x,t),\end{aligned}\right\} \qquad (60)$$

so ergibt die Summe und die Differenz von (58) und (59)

$$\frac{\partial Y(x,t)}{\partial x}=a_2(x)Z(x,t), \qquad (61)$$

$$\frac{\partial Z(x,t)}{\partial x}=a_2(x)\,Y(x,t)-2\varepsilon(x,t). \qquad (62)$$

Die Gleichung (57) läßt sich demnach in der Form schreiben

$$\left.\begin{aligned}2\varepsilon(x,t)+c\varrho(x)\frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}&=\frac{\partial W(x,t)}{\partial x}+\\&+a_2(x)\,Y(x,t),\end{aligned}\right\} \qquad (63)$$

während an Stelle von (62) die Gleichung tritt:

$$\frac{\partial Z(x,t)}{\partial x}=c\varrho(x)\frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}-\frac{\partial W(x,t)}{\partial x}. \qquad (64)$$

Hier ist $\varepsilon(x,t)$ nach dem Kirchhoffschen und Stefanschen Gesetze gleich

$$\varepsilon(x,t)=a_2(x)\,\sigma\Theta^4(x,t). \qquad (65)$$

Die Gleichungen (61), (63), (64) sind die Differentialgleichungen des Vorganges. Bei ihrer Integration sind die Grenzbedingungen zu beachten

$$Z(0,t)=-(1-A)\,W_1(t)\,p_a, \qquad (66)$$

$$Y(h,t)+Z(h,t)=0. \qquad (67)$$

§ 13. Die Integration der Gleichungen des Strahlungsvorganges für konstante Strahlung.

Darf man in den obigen Gleichungen das Argument t fortlassen, so daß $W_1(t)=W_m=\text{const}$ und

$$\frac{\partial\Theta(x,t)}{\partial t}=0,$$

sowie die Funktionen Θ, Y, Z und ε nur Funktionen von x sind, so erhält man die Differentialgleichungen des Strahlungsvorganges

$$\frac{dY(x)}{dx}=a_2(x)Z(x), \qquad (68)$$

$$\frac{dZ(x)}{dx}=-\frac{dW(x)}{\partial x}, \qquad (69)$$

$$2\varepsilon(x)=\frac{dW(x)}{dx}+a_2(x)\,Y(x). \qquad (70)$$

Für die Grenzbedingungen erhält man

$$Z(0)=-(1-A)\,W_m p_a^{\sec z}, \qquad (71)$$

$$Y(h)+Z(h)=0. \qquad (72)$$

Die Integration von (69) ergibt

$$Z(x)=-W(x)+C$$

und da $Z(0)=-W(0)$, so folgt

$$Z(x)=-W(x) \qquad (73)$$

und für die obere Grenze der Atmosphäre

$$Y(h)=-Z(h)=(1-A)\,W_m. \qquad (74)$$

Aus Gleichung (68) und (72) folgt weiter

$$dY(x)=-a_2(x)\,W(x)\,ax$$

und nach Integration dieses Ausdruckes in den Grenzen von x bis h

$$Y(x) = (1-A)W_m + \int_x^h a_2(x) W(x)\,dx. \qquad (75)$$

Aus Gleichung (65) und (70), sowie der letzten, folgt

$$\left.\begin{aligned} 2\sigma\Theta^4(x) &= \frac{a_1(x)}{a_2(x)}\sec z\, W(x) + \\ &+ (1-A)W_m + \int_x^h a_2(x) W(x)\,dx. \end{aligned}\right\} \qquad (76)$$

Diese Gleichung bestimmt die Temperatur der Atmosphäre in der Höhe x. Für die obere Grenze der Atmosphäre folgt

$$2\sigma\Theta^4(h) = \left[1 + \frac{a_1(h)}{a_2(h)}\sec z\right](1-A)W_m. \qquad (77)$$

Aus Gleichung (41) folgt weiter

$$a_p\sigma\Theta_p^4 = W(0) + \tfrac{1}{2}[Y(0) + Z(0)], \qquad (78)$$

oder unter Benutzung der letzten Gleichungen

$$a_p\sigma\Theta_p^4 = \tfrac{1}{2}(1-A)W_m\left[1 + p_a^{\sec z} + \int_0^h a_2(x)\, e^{-\sec z\int_x^h a_1(x)\,dx}\,dx\right]. \qquad (79)$$

Letztere Gleichung bestimmt die Temperatur der Planetenoberfläche. Der besondere Fall, wo

$$a_1(x) = 0 \text{ und } p_a = 1,$$

d. h. die Atmosphäre ganz durchsichtig für die Sonnenstrahlung ist, hat ein besonderes Interesse. Man hat an Stelle der Gleichung (76) und (77) folgende

$$\sigma\Theta^4(x) = \tfrac{1}{2}(1-A)W_m\left[1 + \int_x^h a_2(x)\,dx\right], \qquad (80)$$

$$\sigma\Theta^4(h) = \tfrac{1}{2}(1-A)W_m \qquad (81)$$

und für die Temperatur der unteren Atmosphärengrenze mit Beachtung von (45)'

$$\sigma\Theta^4(0) = \frac{1 - \log\text{nat}\, p'_a}{2}(1-A)W_m, \qquad (82)$$

während für die Temperatur der Oberfläche sich an Stelle von (79) ergibt

$$a_p\sigma\Theta_p^4 = \frac{2 - \log\text{nat}\, p'_a}{2}(1-A)W_m. \qquad (83)$$

Wir sehen, daß im allgemeinen Falle die Bestimmung der Temperatur der Planetenoberfläche und seiner Atmosphäre, außer dem Reflexionsvermögen A noch die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der Oberfläche a_p und der Atmosphäre, letztere sowohl für die gesamte Sonnenstrahlung $a_1(x)$ als für die dunkle Strahlung $a_2(x)$ in verschiedenen Höhen voraussetzt. Da aber über die Bestandteile der Planetenatmosphären nur wenig bekannt ist, bleiben die letztgenannten Größen unbekannt. In der irdischen Atmosphäre sind es geringe Mengen des vorhandenen Wasserdampfes und der Kohlensäure, welche die dunkle Strahlung absorbieren, und die Ausgleichung der Temperaturunterschiede, sowie die Erhöhung der mittleren Tagestemperatur bewirken. Wir sind noch weit davon entfernt, für andere Planeten die Bestandteile ihrer Atmosphären mit Sicherheit angeben zu können. Daher ist auch die Anwendung der Theorie dieses Paragraphen in aller Strenge zunächst unmöglich. Annähernd wird sie weiter auf Mars angewandt.

Wir übergehen deshalb auch die Integration der Differentialgleichungen für den allgemeinen Fall einer periodisch veränderlichen Strahlung, die in dem letzten Kapitel von Milankowitsch's Buch durchgeführt wird.

§ 14. Die Anwendung der Theorie für die Temperaturbestimmung der Marsoberfläche.

Ausgehend von den astronomischen Daten für die große Halbachse der Marsbahn $a = 1{,}5237$, die Exzentrizität $e = 0{,}0933$, die Neigung des Äquators zur Marsbahn $\varepsilon = 25^0 13'$ und die Rotationszeit $t = 24^h 37'^m 23^s$ berechnet der Autor zunächst die einfallenden Strahlungsmengen für die verschiedenen Breiten im Sommer, im Winter und im Mittel für das ganze Jahr. Er findet hierbei aus der Länge des Marsperihels und derjenigen zur Zeit des Äquinoktiums einen wesentlich größeren Unterschied der Jahreszeitlängen für die südliche und die nördliche Marshälfte, als bei der Erde. Die südliche Marshälfte hat einen langen und einen kalten Winter und einen kürzeren Sommer, was durch folgende Zahlen für die Anzahl der warmen und kalten Tage gekennzeichnet wird. Für die nördliche Marshälfte ist die Dauer zwischen Frühlings- und Herbstäquinoktium 381 Tage 17 Stunden, die Dauer aber zwischen Herbst- und Frühlingsäquinoktium 305 Tage und 6 Stunden. Umgekehrt ist für die südliche Marshälfte der Winter die längere Jahreszeit. Dafür ist während des Sommers auf der südlichen Marshälfte der Planet in seinem Aphel, was bei der großen Exzentrizität seiner Bahn eine wesentlich stärkere Bestrahlung bedingt. Diese Verhältnisse, die von den irdischen stark abweichen, sind für die Beurteilung der Temperaturverhältnisse auf Mars von großer Bedeutung und die vom Ver-

fasser hergestellten Tafeln der Bestrahlung für verschiedene Breiten daher sehr wertvoll. Für das Reflexionsvermögen der sichtbaren Strahlung wird der Wert 0,22 angenommen. Die Größe A, das Reflexionsvermögen der gesamten Strahlung, ist jedenfalls noch geringer einzuschätzen. Sie kann als die Summe der Reflexionsvermögen für die Oberfläche des Planeten R_1 und der Atmosphäre R_2 angesehen werden

$$A = R_1 + R_2.$$

Aus Vergleichsschätzungen mit irdischen Verhältnissen, die Arrhenius (9) entnommen werden, kommt der Verfasser für Mars zu den Werten $R_1 = 0{,}08$, $R_2 = 0{,}04$, $A = 0{,}12$.

Die Marsatmosphäre ist jedenfalls durchsichtiger als die irdische, der Transmissionskoeffizient für Sonnenstrahlung liegt deshalb in den Grenzen

$$0{,}90 < p_a < 1.$$

Verfasser rechnet endgültig mit dem Werte $p_a = 1$. Zur Anwendung der Gleichungen (82) und (83) fehlt uns noch der Wert p'_a für die dunkle Strahlung. Ein Wert für p'_a wird aus folgenden Überlegungen abgeschätzt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Marsatmosphäre Wasserdämpfe enthält. Das beweist das Anwachsen und Verschwinden der Polarkalotte, die nichts anderes als Schnee und Eis darstellen kann. Trotzdem wäre es unmöglich, einen Wert für p'_a anzugeben, weil die Menge des Wasserdampfes, von der er so wesentlich abhängt, unmöglich geschätzt werden kann. Hier kommt uns nun die Beobachtung der Marsoberfläche zu Hilfe. Man hat beobachtet, daß die nördliche Polarkalotte niemals ganz verschwindet, wie das die südliche in der Regel tut. Die Ursache haben wir schon genannt, sie liegt in der größeren Wärme des Südpolarsommers. Wenn es Ausnahmejahre gibt, in welchen auch die Südpolarkalotte nicht ganz verschwindet, so ist das ein Beweis dafür, daß die atmosphärische Hülle über ihr sich nicht hoch über den Gefrierpunkt erwärmt. Es ist leicht, bei Benutzung der astronomischen Daten zu berechnen, daß die Bestrahlung des Südpols im Sommer

$W = 0{,}431$ g cal pro Quadratzentimeter u. Minute

beträgt. Wenn bei dieser Bestrahlung

$$\Theta(0) = 273^0$$

sein soll, so folgt aus Gleichung (82), daß

$$p'_a = 0{,}30$$

sein muß. Aber schon ein geringeres Absorptionsvermögen oder ein größerer Transmissionskoeffizient würde zur Erklärung ausreichen. Es ergibt sich nämlich aus (83) bei den obigen Werten von p'_a und W als Temperatur der Oberfläche $\Theta_p = 305^0$ oder 32^0 C. Das ergibt einen gewaltigen Unterschied zwischen der Temperatur der Luft und der Oberfläche, welcher starke Konvektionsströme zur Folge haben müßte, die den Unterschied ausgleichen und die Luft bedeutend über den Gefrierpunkt erwärmen müßten. Dies widerspricht aber der Beobachtung. Es müssen also größere Werte für p_a angenommen werden.

Um Willkür zu vermeiden, berechnet der Verfasser mit dem Werte $p'_a = 0{,}30$ und den Werten W_m für die Bestrahlung in verschiedenen Breiten nach den Formeln (82) und (83) die mittleren Temperaturen für verschiedene Breitengrade. Diese sind wegen des kleinen Wertes p'_a als obere Grenzwerte der mittleren Jahrestemperaturen auf der Marsoberfläche anzusehen.

Breite	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Temp.	—3°	—4°	—7°	—12°	—18°	—27°	—38°	—46°	—51°	—52°

Hieraus leitet sich die mittlere Temperatur der Oberfläche ab zu -7^0. In Wirklichkeit ist sie etwas tiefer anzunehmen. Da der Verfasser die Arrheniussche Ansicht teilt, wonach die dunklen Partien der Marsoberfläche Meere darstellen sollen, ist er gezwungen auch die Ansicht von Arrhenius über den starken Salzgehalt dieser Meere anzunehmen. Starke Salzlösungen können einen Schmelzpunkt bei -22^0 haben, wodurch das Erscheinen und Verschwinden der dunklen Marspartien erklärt sein würde. Weshalb aber die gefrorenen Meere nicht die Weiße der Marskalotten besitzen, sondern im Winter und Frühjahr orangefarben erscheinen, bleibt dabei unerklärt.

Man könnte auch mit Hilfe der Gleichung (82) die Temperatur $\Theta(0)$ der Atmosphäre für die verschiedenen Breiten berechnen, man erhält dann aber mit dem obigen Werte p'_a, ebenso wie früher, um ca. 30^0 tiefere Temperaturen als auf der Oberfläche. Ein solcher Zustand ist undenkbar, weil er zu starken Konvektionsströmen Anlaß geben müßte, was die Temperatur der Luft wiederum erhöhen würde.

Der tägliche Gang der Temperatur auf dem Mars muß eine viel größere Amplitude aufweisen als derjenige auf der Erde. In der Tat sind es, nach den Untersuchungen von Abbot und Fowle, nur 50 Proz. der direkten Sonnenstrahlung, welche an klaren Tagen die

Erdoberfläche erreichen. Diese Zahl gilt für die ganze beleuchtete Erdhälfte. Das entspricht einem Transmissionskoeffizienten $p = 0{,}65$. Nach spektroskopischen Beobachtungen von Campbell ist die Wasserdampfmenge in der Marsatmosphäre jedenfalls bedeutend kleiner als in der irdischen. Da der Transmissionskoeffizient auf Mount Whitney an klaren Tagen 0,90 beträgt, so darf man für Mars den Wert $p = 0{,}95$ annehmen. Dann beweist eine einfache Rechnung, daß die Bestrahlung auf der Marsoberfläche trotz des größeren Abstandes von der Sonne stärker ist als auf der Erde. Die Erwärmung während des Marstages ist deshalb größer als auf der Erde und die Maximaltemperaturen werden diejenigen auf der Erde übersteigen. Umgekehrt werden die Nachttemperaturen bei größerer Durchlässigkeit der Atmosphäre für die Wärmestrahlung unter die Minimaltemperaturen der Erde sinken. Die in der obigen Tabelle eingeführten mittleren Tagestemperaturen sagen natürlich über diesen scharfen Wechsel nichts aus.

Eine gute Bestätigung der hier entwickelten theoretischen Ableitungen werden wir in den neuesten Strahlungsmessungen von Coblentz kennen lernen, der auch dieselbe Erklärung für sie gibt.

§ 15. Betrachtungen über die mögliche Temperatur der Venusoberfläche.

Im Gegensatz zu Mars hat Venus eine sehr hohe Albedo (0,59) und das Reflexionsvermögen ihrer Oberfläche kann noch höher geschätzt werden. Diese Tatsache hat zu der Anschauung geführt, daß der Planet ständig von einer undurchsichtigen Hülle umgeben ist. Nach spektroskopischen Beobachtungen hat der Planet eine kurze Rotationszeit um seine Achse, ähnlich wie die Erde, während nach älteren visuellen Beobachtungen diese der Umlaufszeit des Planeten um die Sonne gleich sein soll. Der Verfasser diskutiert nur die Folgerungen der ersten Annahme, einer kurzen Rotationszeit bei einer dichten wolkigen Atmosphäre. Die einfallende mittlere Wärmemenge ist nach Formel (1) bei einem Abstande

$$\varrho = 0{,}7233 \text{ für Venus,}$$

$$W_m = 0{,}956 \frac{\text{g cal}}{\text{cm}^2\,\text{min}}.$$

Nimmt man das Reflexionsvermögen der Wolkenoberfläche zu 0,65 an, so dringt durch dieselbe nur 35 Proz. der obigen Strahlungsmenge. Es sind also 0,335 g cal, die zur Erwärmung des Planeten beitragen. Wenn die Atmosphäre der Venus dasselbe Absorptionsvermögen besäße wie die irdische, so dürften wir für die mittlere Temperatur der unteren Atmosphärenschicht die Gleichung ansetzen

$$\frac{\Theta_{\text{Venus}}}{\Theta_{\text{Erde}}} = \sqrt[4]{\frac{W_{\text{Venus}}}{W_{\text{Erde}}}};$$

wenn für die Erde $W = 0{,}300$ g cal angenommen werden, welchen Wert der Verfasser bei strenger Rücksichtnahme auf die mittlere Bewölkung der Erde als den sichersten abgeleitet hat, und bei $\Theta_{\text{Erde}} = 289{,}5$ abs. $= 16{,}5^0$ C, wird

$$\Theta_{\text{Venus}} = 289{,}5 \sqrt[4]{\frac{3346}{3000}} = 297{,}5 = 24{,}5^0\,\text{C}.$$

Wir hätten also auf der Oberfläche der Venus, die ein äußerst feuchtes Klima besitzen müßte, eine um 8^0 höhere Temperatur als auf der Erde. Bei einem stärkeren Absorptionsvermögen der Wärmestrahlung müßte die schützende Wirkung der feuchten Atmosphäre diese Temperatur noch steigern. Eine strenge Bestimmung derselben ist bei der Unkenntnis der Werte p_a und p'_a unmöglich. Verfasser machte noch eine Berechnung der Absorption der Strahlung und der resultierenden Oberflächentemperatur für den Fall, daß die Atmosphäre der Venus aus reinem Wasserdampf besteht, und dieser eine mehrfach größere Dichte als diejenige auf der Erdoberfläche, besitzt. Er erhält Temperaturen von 70^0 C und mehr, was auch zu erwarten war. Die Temperatur der Venusoberfläche ist demnach wesentlich höher als die irdische, doch läßt sich bei der vollkommenen Unkenntnis ihrer anderen Bestandteile außer des Wasserdampfes und ihrer Dichte aus der Theorie keine genauere Zahl für sie angeben.

§ 16. Ältere Temperaturbestimmungen der Marsoberfläche.

Die älteren Temperaturbestimmungen der Planeten rechnen noch mit der Newtonschen Strahlungsformel, nach welcher die Strahlung proportional mit der absoluten Temperatur wächst; in späteren Veröffentlichungen trifft man auch die Formel von Dulong und Petit. Wir können diese Arbeiten übergehen. Als erster von den Forschern, welche das Stefansche Strahlungsgesetz anwendet, ist Christiansen (11) zu nennen. Für die Marsoberfläche, bei welcher die Wirkung der Atmosphäre nicht vernachlässigt werden darf, ist aber erst die Methode von Lowell (12) und die an sie an-

schließende Kritik von Poynting (13) von methodischer Bedeutung geworden.

Die Resultate von Lowell in bezug auf die Marsoberfläche sind folgende

Mittlere Temperatur der Marsoberfläche	9^0 C
Siedetemperatur des Wassers	$+44^0$ C
Atmosphärendruck	177 mm
Dichte der Luft an der Oberfläche	$^1/_{12}$ der irdischen.

Diese Zahlen haben heute nur noch historischen Wert. Bei der Ableitung nimmt Lowell die Solarkonstante von Very an, welche heute nach den Untersuchungen auf dem Mount Wilson ungefähr auf die Hälfte reduziert werden muß. Für die Albedo des Mars wird noch der Müllersche Wert 0,27 benutzt und aus der Abweichung dieses Wertes von einem anderen, welcher sich nach dem Aussehen des Planeten schätzen läßt, wird die Albedo der Atmosphärenhülle des Mars bestimmt. Die geschätzte Albedo der Oberfläche, die aus Wüstensand, durchbrochen von Vegetation, und der Polarkalotte bestehend angenommen wird, ist 0,13. Die Durchlässigkeit der Marsatmosphäre wird zu 0,75 geschätzt, wodurch der obige Albedowert auf 0,10 herabgedrückt wird. Für die Albedo der Atmosphäre verbleibt dann 0,17, und aus diesem Werte, welcher der Dichte der Atmosphäre proportional angenommen werden kann, ergibt sich die Atmosphärenmasse zu $^2/_9$ der irdischen. Der Barometerdruck berechnet sich dann mit Rücksicht auf die geringere Schwere der Marsoberfläche und aus ihm wird dann auch der Siedepunkt des Wassers abgeleitet. Wir sehen, daß alle diese Werte bei der Annahme des neueren Russellschen Wertes der Albedo von 0,17 ein ganz anderes Aussehen gewinnen würden; aber auch der Wert für die Temperatur der Oberfläche ist aus zwei Gründen als illusorisch zu betrachten. Lowell überschätzt entschieden die Reflexion der Atmosphäre und der Wolken, indem er annimmt, daß bei klarem Himmel auf die Erde nur 0,7 und bei bewölktem 0,14 der außeratmosphärischen Strahlung bis zur Oberfläche gelangt. Andererseits vernachlässigt er vollständig die von der Atmosphäre zurückreflektierte Wärmestrahlung der Planetenoberfläche und auch die Wärmestrahlung der Atmosphäre in den Himmelsraum.

T. H. Poynting war der erste, der die Glashauswirkung der Atmosphäre schätzungsweise zu berechnen versuchte. Diese Wirkung trägt wesentlich zur Erhöhung der Temperatur der Erdoberfläche bei. Die von der Erdoberfläche absorbierte Sonnenstrahlung kehrt nach Erwärmung der Erdoberfläche als Wärmestrahlung in die Atmosphäre zurück, wird aber durch den Wasserdampf und die Kohlensäure der Luft, die die dunklen Strahlen stark absorbieren, nur im geringen Grade hindurchgelassen. Die dadurch erwärmte Atmosphäre schickt einen Teil ihrer Strahlung wieder zur Erdoberfläche zurück. Poynting berechnet die Marstemperatur bei verschiedenen Annahmen über die Rückstrahlung der Atmosphäre zu etwa — 30^0 C, dies ist aber nur eine Rechenexempel zur Demonstration der Methode und hat wegen der unsicheren oder rein willkürlichen, eingeführten Konstanten keinen physikalischen Wert.

In einer Reihe von Arbeiten hat Arrhenius (14), (15), (16), die wärmeschützende Wirkung insbesondere der Kohlensäure und des Wasserdampfes auf die Atmosphäre der Erde behandelt und seine berühmte Theorie der Eiszeiten auf dieselbe aufgebaut. Er macht auch eine Anwendung derselben bei seinen Temperaturschätzungen des Planeten Mars. Hierbei stützt er sich auf die Beobachtung Campbells über den Wasserdampfgehalt der Marsatmosphäre. Diese schwierigen spektroskopischen Untersuchungen, die auf dem Lick Observatorium und später in 4420 m Höhe auf dem Mount Whitney in Kalifornien ausgeführt wurden um die von Slipher auf dem Lowell-Observatorium gefundene Verstärkung der Wasserdampflinien zu kontrollieren, können als das letzte Wort der Wissenschaft in dieser Frage gelten. Sie beweisen, daß der Wasserdampfgehalt der Marsatmosphäre nur sehr geringfügig sein kann. Jedenfalls wesentlich geringer als derjenige der Erde. Auch den Kohlensäuregehalt in der Marsatmosphäre schätzt Arrhenius auf Grund allgemeiner Beobachtungen über die Beschaffenheit der Oberfläche, die nach seiner Meinung keinerlei Vegetation besitzt, als sehr gering ein. Dies ist nun freilich ein Zirkelschluß, der auf der tiefen, angenommenen Oberflächentemperatur beruht. Nach Arrhenius beträgt die mittlere Sommertemperatur auf dem Marsäquator etwa — 27^0 C, die mittlere Temperatur der ganzen Oberfläche etwa — 37^0 C, während die Temperatur der Pole, in Anbetracht der starken Einstrahlung während des Sommers und des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre über ihnen, sich bis zu 0^0 C und darüber erheben kann. Bei Arrhenius ergibt sich somit eine wesentlich tiefere Temperatur der Marsoberfläche als bei Lowell. Dementsprechend ist die Erklärung der dunklen Flecke der Oberfläche eine andere. Arrhenius hält sie für flache Meere oder Seen, die in der Winterzeit teilweise austrocknen und gefrieren und dadurch dem Auge entschwinden.

II. Neueste Strahlungsmessungen von Planeten.

§ 1. Einleitung. In ein neues Stadium treten die Temperaturbestimmungen der Planeten durch die neuesten Versuche die Gesamtstrahlung der Planeten mit Hilfe empfindlicher Radiometer zu messen (17, 18, 19, 20, 21). Die bisherigen Berechnungen sind alle einerseits auf der Solarkonstante, welche sich auf die Gesamtstrahlung der Sonne bezieht (Wellenlänge von 0,2 μ bis 15 μ) und anderseits auf die beobachteten visuellen und photographischen Helligkeiten der Planeten aufgebaut. Diese beziehen sich aber auf das Wellenlängengebiet von 0,3 μ bis 0,8 μ d. h. einen verschwindenden Teil der Gesamtstrahlung. Solange wir die Gesamtstrahlung der Planeten nicht kennen, konnte die Temperatur nur mit hypothetischen Absorptionskoeffizienten errechnet werden. Die dadurch bewirkte Unsicherheit fällt durch die neuesten Messungen der Gesamtstrahlung fort. Sie sind deshalb als wesentlicher Fortschritt zu begrüßen.

Die ersten Versuche wurden auf dem Lick Observatorium im Jahre 1914 gemacht und sind dann mit größeren Mitteln in den Jahren 1921, 1922 und 1924 auf der Lowell-Sternwarte in Arizona wieder aufgenommen worden. Als Instrument diente hier ein Spiegelteleskop von 40 Zoll Durchmesser und 53,3 Fuß Brennweite, in welchem die fokalen Abbildungen der Planeten einige Millimeter im Durchmesser hatten. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, auch die Strahlungsmengen einzelner Teile der Planetenoberflächen zu messen. Mit Hilfe von Diaphragmen konnten aus dem Planetenbilde Teile bis zu 0,01 der Gesamtfläche ausgeschieden werden. Filter aus Wasser, Quarz, Glas und Fluorit erlaubten es weiter, die Strahlung der Planeten in den Bezirken von 0,3 bis 1,4 μ, 1,4 bis 4,1 μ, 4,1 bis 8,0 μ, 8,0 bis 12,5 μ und 12,5 bis 15 μ getrennt zu messen, ein glänzendes Zeugnis für die Empfindlichkeit des Radiometers oder Bolometers, das in jahrelangen Versuchen im Bureau of Standards zu Washington für astronomische Zwecke vervollkommnet worden ist (11, 12, 13). Gemessen wurden die Planeten Venus, Mars, Jupiter und Saturn. Besonders vollzählig sind die Messungen von Mars. Zunächst ist nur ein vorläufiger Bericht über die Resultate von W. Coblentz (17, 18) veröffentlicht, während das Gesamtmaterial nebst den umfangreichen Rechnungen, die seine Bearbeitung erfordert, in einem besonderen Bande noch erscheinen sollen.

§ 2. Theorie. Die Methode der Berechnung ist von D. H. Menzel unter Mitwirkung von Professor Russel ausgearbeitet (22).

Die Strahlung, welche wir von den Planeten erhalten, besteht aus zwei getrennten Gebieten; der kurzwelligen (sichtbaren) reflektierten Strahlung und aus der dunklen Strahlung großer Wellenlänge, die von den erwärmten Planeten selbst ausgestrahlt wird. Freilich wird auch unsichtbare Strahlung selektiv reflektiert, doch wird dieser nach der Meinung des Verfassers (23), der wohl zu den besten Kennern dieses Gebietes der Strahlungsphysik gezählt werden darf, unwesentliche Teil der dunklen Strahlung, der kein Maß für die Temperatur des Planeten sein kann, des weiteren vernachlässigt. Von der einfallenden Sonnenstrahlung, deren überwiegender Teil im Gebiete der sichtbaren Strahlung liegt, wird ein bei verschiedenen Planeten verschiedener Teil als lichte Strahlung zurückreflektiert, ein anderer Teil absorbiert. Dieser letztere ist die Ursache der Erwärmung der Planetenoberfläche und diese strahlt nun bei ihrer tiefen Temperatur dunkle Strahlung aus, deren Maximum im Gebiete von etwa 6 bis 10 μ liegt. Es gilt jetzt die beiden Teile der Strahlung, die lichte reflektierte Sonnenstrahlung von der Wärmestrahlung des Planeten zu trennen. Dieses geschieht mit Hilfe einer Wasserzelle von 1 cm Dicke, welche die Eigenschaft hat, die lichte Strahlung durchzulassen, die unsichtbare Wärmestrahlung von etwa 1,4 μ an vollständig zu absorbieren.

Wir bezeichnen die lichte Strahlung durch S, die dunkle Strahlung durch P; t' und t seien die Bruchteile von S und P, welche nach den Verlusten beim Durchdringen unserer Atmosphäre und jener Medien, welche dem Empfänger der Strahlung vorgelagert sind, den Faden des Radiometers treffen und den Ausschlag des Galvanometers bewirken. Es wird die Strahlung des Planeten erst ohne und dann mit Vorschaltung der Wasserzelle gemessen. Die Durchlässigkeit der Wasserzelle sei W. Dann haben wir die Gleichung

$$W\,(t' S + t\,P) = W_s\, t'\, S$$

wo W_s die Absorption der lichten Strahlung durch die Wasserzelle ist. Sie wird dadurch bestimmt, daß man das direkte Sonnenlicht mit und ohne Wasserzelle mißt und das Verhältnis bildet; in der Sonnenstrahlung liegt das Maximum im sichtbaren Gebiete und nur ein verschwindender Teil derselben liegt außerhalb der Wellenlänge 1,4 μ. Wir schreiben die obige Gleichung in der Form

$$\frac{t\,P}{t'\,S} = \frac{W_s}{W} - 1. \qquad (1)$$

Die Bestimmung der Durchlässigkeitskoeffizienten t und t' ist der schwierigste Teil der

Untersuchung und soll weiter behandelt werden. Es gilt jetzt T und S als Funktionen der Temperatur zu bestimmen.

Im allgemeinen wird der Teil der Planetenoberfläche, dessen Strahlung auf das Radiometer fällt, nicht von gleichmäßiger Temperatur sein. Wir können aber eine hypothetische graue Oberfläche an ihre Stelle setzen von der Temperatur T und von dem Emissionsvermögen ε, so daß die Strahlung beider in Quantität und soweit als möglich auch in Qualität dieselbe ist und für letztere schreiben wir dann die Gleichung

$$P = k a \varepsilon T^4 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

wo a die scheinbare Fläche des gemessenen Oberflächenteils bedeutet und k die Konstante des Stefanschen Gesetzes.

Um nun einen Ausdruck für die reflektierte lichte Strahlung S zu finden, müssen wir zunächst den Begriff der Bondschen Albedo, der in letzter Zeit ausschließlich in der Astrophysik gebraucht wird, erörtern. Derselbe hat vor den früheren Definitionen der Albedo den Vorzug, daß er vom Gesetze der diffusen Reflexion unabhängig ist. Die Albedo eines Planeten nach Bond ist das Verhältnis der gesamten vom Planeten reflektierten Strahlung zu der einfallenden. Kennt man die Phasenkurve des Planeten, oder die Kurve der mit dem Phasenwinkel α abnehmenden Planetenhelligkeiten, ausgedrückt in Einheiten der Oppositionshelligkeit, wir wollen sie durch $\varphi(\alpha)$ bezeichnen, so ist die gesamte vom Planeten in den Himmelsraum reflektierte Lichtmenge proportional mit

$$\int_0^\pi \varphi(\alpha) \sin\alpha \, d\alpha = \tfrac{1}{2} q.$$

Die Albedo A ist dann durch den Ausdruck gegeben

$$A = p \cdot q.$$

Hier hat p folgende Bedeutung. Es ist das Verhältnis der wirklichen Strahlung des Planeten in Opposition zu derjenigen eines selbstleuchtenden Körpers von derselben Größe und Lage, welcher von jeder Einheit seiner Oberfläche so viel Strahlung aussendet, als der Planet selbst bei senkrechter Bestrahlung von der Sonne erhält. Ein solcher Körper strahlt dann

$$P = \frac{1{,}932}{R^2}$$

Kalorien pro cm² pro Minute aus, denn so groß ist die Solarkonstante für den Abstand R des Planeten von der Sonne. Da er strahlt wie ein schwarzer Körper, der das Stefansche Strahlungsgesetz befolgt, so ist auch

$$P = k T_0^4$$

und nimmt man für die Konstante des Stefanschen Gesetzes $k = 8{,}21 \cdot 10^{-11}$ Kalorien pro cm² pro Minute, so erhält man für die Temperatur des schwarzen Körpers, welcher dieselben Strahlungsmengen aussendet wie jener erste, für welchen p gleich 1 ist, reflektiert,

$$T_0 = 392^0 \cdot R^{-1/2} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Der wirkliche Planet, für welchen p nicht gleich 1 ist, reflektiert somit von der Flächeneinheit die Strahlung $k p T_0^4$, in Opposition von der vollen Scheibe, mit der scheinbaren Fläche b — die Strahlungsmenge $k b p T_0^4$; beim Phasenwinkel α, wird von einem Ausschnitt a aus der Scheibe zur Erde die Strahlungsmenge reflektiert:

$$S = k \frac{a}{b} x \varphi(\alpha) p b T_0^4 = k a x \frac{A \varphi(\alpha)}{q} T_0^4 . \quad (4)$$

Hier ist x das Verhältnis der Flächenhelligkeiten des Ausschnittes a beim Phasenwinkel α zu der mittleren Flächenhelligkeit der ganzen Scheibe in Opposition.

Auf diese Weise haben wir die sichtbare Strahlung S durch bekannte Größen und die Temperatur T_0 ausgedrückt. Letztere findet sich aus Gleichung (3). Setzt man jetzt die Werte S und P aus den Gleichungen (2) und (4) in die Gleichung (1) ein, so folgt

$$\frac{t q \varepsilon}{t' \varphi(\alpha) A x} \frac{T^4}{T_0^4} = \frac{W_s}{W} - 1;$$

oder

$$T = T_0 \sqrt[4]{\frac{t'}{t} \frac{A \varphi(\alpha)}{q} \frac{x}{\varepsilon} \left(\frac{W_s}{W} - 1 \right)} \quad \ldots \quad (5)$$

Hiernach wird T als die vierte Potenz einer Funktion der beobachteten Größe W, der Werte t und t' und der anderen mehr oder weniger sicheren theoretischen Größen bestimmt.

Das Emissionsvermögen des hypothetischen grauen Körpers, der die Planetenoberfläche in bezug auf Quantität der Strahlung ersetzt, kann nur geschätzt werden. Für Planeten mit dichten Atmosphären, wo die anlangende Strahlung von den Atmosphären selbst herrührt, wird ε wenig von 1 verschieden sein. Für die anderen Planeten dürfte es bedeutend kleiner werden als 1.

Das Verhältnis $A : q = p$ ist nur für die sichtbare Strahlung aus den Beobachtungen bekannt. Es wird angenommen, daß dieser Wert auch für die gesamte Strahlung gilt, daß also das Reflexionsvermögen der Planeten dasselbe ist für die lichte Strahlung und für die gesamte. Da der überwiegende Teil der Sonnenstrahlung im Gebiete der sichtbaren Strahlung liegt, dürfte diese Annahme keinen wesentlichen Fehler herbeiführen. Dasselbe gilt für die Phasenkurve $\varphi(\alpha)$, die übrigens nur bei den sehr unsicheren Messungen des Planeten Venus in Betracht ge-

zogen wird, weil die übrigen in der Nähe der Opposition der Planeten ausgeführt sind, wo $\varphi(\alpha) = 1$.

Für x — das Verhältnis der Helligkeiten der gemessenen Fläche zur mittleren Helligkeit der Scheibe in Opposition — ist durchweg der Wert 1 angenommen worden. Das führt zu nicht unbeträchtlichen Fehlern, welche durch den Fehler im Werte $\varepsilon = 1$, sich noch verstärken. Wir wollen sie für den Fall der Planeten Jupiter und Saturn später rechnerisch verfolgen.

Hier soll nur erwähnt werden, daß die Annahme $x = 1$ für den Polarfleck ganz unzulässig ist, denn die Helligkeit desselben ist doch wesentlich größer als die mittlere Helligkeit der Scheibe. Nimmt man x nur zu 1,6 an, so ist die Temperatur bei $\sqrt[4]{1,6} = 1,125$, um $^1/_8$ ihres Wertes zu klein, was bei 320° abs. 40° ausmacht. Hierbei ist dem Umstande, daß ε auch kleiner als 1 angenommen werden muß, noch nicht Rechnung getragen. Eine Annahme $\varepsilon = 0,90$ erhöht die Marstemperaturen um 10°.

Zum Vergleich der nach Formel (5) ermittelten Temperaturen der Planeten führt D. H. Menzel die Temperaturen des schwarzen Körpers im Strahlungsgleichgewicht T_0 und zwei andere T_1' und T_2' an, die man mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Strahlung wegen Rotation folgendermaßen ableiten kann. Bezeichnet W die auf ein Oberflächenelement vertikal einfallende Strahlung, so ist $(1 - A)W$ die absorbierte, wenn die Albedo A dem Reflexionsvermögen der gesamten Strahlung gleichgesetzt wird. Bezeichnet y den mittleren Wert des Bruchteils der von jener Strahlungsmenge emittiert wird, so ergibt sich für die mittlere abs. Temperatur eines Oberflächenelements

$$y W (1 - A) = \sigma \varepsilon T'^4.$$

Für ein Element des schwarzen Körpers, der im Strahlungsgleichgewicht ist, haben wir

$$W = \sigma T_0^4,$$

daher ist

$$T'^4 = \frac{y(1 - A)}{\varepsilon} T_0^4 \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

ε ist das Strahlungsvermögen des Planeten.

Für das Zentrum des Mondes in Opposition ist y wahrscheinlich nahe gleich 1. Für eine vollkommen wärmeleitende Kugel ist y gleich $^1/_4$; für einen Punkt in der Breite φ eines Planeten, welcher so schnell rotiert, daß er keine merkbare tägliche Temperaturschwankung hat, ist $y = \frac{\cos\varphi}{\pi}$. Hierbei ist vorausgesetzt, daß keinerlei Wärme auf dem Konvektionswege von einem Orte zum anderen übertragen wird. Für einen wirklichen Planeten würde y einen größeren Wert haben bei Tage und einen geringeren bei Nacht. Für einen Punkt der Oberfläche eines langsam rotierenden Planeten, für welchen die Länge der Sonne konstant ist wird $y = \cos L$ (bei $\varphi = 0$). Die beiden letzten Annahmen ergeben nach (6) die Temperaturen T_1' und T_2'.

§ 3. Die Transmissionskoeffizienten t und t' für die dunkle und die sichtbare Strahlung in unserer Atmosphäre, welche in die Gleichung (5) eingehen, sind nicht einfach zu bestimmen und nur die Arbeiten, die in den letzten Jahrzehnten auf dem Sonnenobservatorium zu Mount Wilson über die Strahlungsverhältnisse unserer Atmosphäre ausgeführt worden sind, erlauben es, die Aufgabe wenigstens angenähert zu lösen.

Für die visuelle Strahlung lassen sich die Ergebnisse dieser Untersuchungen dahin zusammenfassen, daß für trockene Luft der Lichtverlust beim Passieren der Atmosphäre proportional der durchlaufenen Luftmasse ist. Letztere ist für eine gegebene Zenitdistanz des Gestirnes, eine gegebene Höhe des Beobachtungsortes über dem Meeresniveau und bei gegebenem Barometerdruck mit Hilfe spezieller Tafeln leicht berechnet. Als Einheit dient hierbei die Luftmasse von 7993 m Höhe von normaler überall gleicher Dichte, welche die wirkliche Luftsäule in Zenitrichtung ersetzt. Die Durchlässigkeitskoeffizienten der trockenen Luft für die Höhe des Beobachtungsortes Mt. Hamilton (1800 m) und Flagstaff (2200 m) für die Einheit der Luftmasse ergaben sich zu 0,83 und 0,80 und ihre Berechnung für die einzelnen Beobachtungsabende mit verschiedenen Zenitdistanzen der Planeten bei verschiedenem Barometerdruck machte keine Schwierigkeiten. Die erhaltenen Zahlen mußten aber noch wegen des anwesenden Wasserdampfes korrigiert werden. Hierfür hat Fowle die empirische Formel abgeleitet

$$Q = m h e$$

wo m die Luftmasse, e der Wasserdampfdruck in cm an der Oberfläche der Erde und h ein von der Höhe über dem Meeresniveau abhängiger Faktor ist. Dieser Faktor wurde aus den Werten für Washington und Mt. Wilson, für welche Stationen seine Werte bekannt waren, zu 1,8 für Mt. Hamilton und zu 1,6 für Flagstaff interpoliert. Doch sind diese Werte sehr unsicher, ihre Fehler können nach Aussage des Verfassers leicht 30 Proz. und mehr betragen, weil der Wasserdampfdruck an der Oberfläche ein sehr ungenügendes Maß für die Wasserdampfmengen der oberen Schichten der Atmosphäre ist. Dementsprechend sind die gesamten berechneten Koeffizienten t' recht unsicher. Der dadurch bedingte Fehler trägt aber

einen zufälligen Charakter und sein Einfluß wird durch den Exponenten $^1/_4$ außerdem stark herabgedrückt.

Schwieriger ist die Bestimmung von t der Durchlässigkeit für die dunklen Strahlen. Hierzu mußte ein sukzessives Näherungsverfahren angewandt werden, weil auf dem großen Gebiete der Wellenlängen von 1,4—15 μ, das als Gesamtheit gemessen wurde, die Absorption der Strahlung in der Atmosphäre sehr ungleichmäßig ist. Es wurden deshalb Strahlungskurven des schwarzen Körpers für verschiedene Temperaturen gezeichnet, welche den zu bestimmenden noch unbekannten Temperaturen der Planeten nahelagen, die Ordinaten dieser Kurven wurden mit den aus den Untersuchungen von Abbot und Fowle bekannten Transmissionskoeffizienten der einzelnen Wellenlängen multipliziert und auch für die Absorption und Reflexion an den Medien des Instruments korrigiert. Darauf wurde durch mechanische Integration die durchgelassene Strahlungsmenge bestimmt. Bei der Berechnung der Durchlässigkeit der Atmosphäre für verschiedene Wellenlängen mußte auch hier, und zwar mit besonderer Sorgfalt der Feuchtigkeitsgrad in Betracht gezogen werden, weil bekanntlich die Absorptionslinien des Wasserdampfes im Gebiete der dunklen Strahlung liegen. Da die Strahlungskurven des schwarzen Körpers zwischen 100° und 400° abs., in welchen Grenzen die Temperaturen der Planeten liegen, doch verschieden verlaufen, sind auch die Absorptionsbeträge der dunklen Strahlung verschieden und das Verfahren sukzessiver Näherung erforderte umfangreiche Rechnungen. Das Resultat derselben war eine Tabelle für die Absorptionskoeffizienten t mit zwei Argumenten: absolute Temperatur und Wasserdampfgehalt. Es erweist sich, daß für Beträge von 0,5 bis 4 cm Wasser auf dem Wege des Lichtstrahls in unserer Atmosphäre dasselbe wie ein Lichtfilter wirkt, welches die gesamte Strahlung von 9 bis 12 p hindurchläßt, sonst aber nichts. Nach der dargelegten Methode sind die Temperaturen der Planeten aus den Beobachtungen von 1914, 1921, 1922 bestimmt. Sie finden sich nach der Abhandlung von D. H. Menzel (22) in Tabelle III zusammengestellt, sollen aber zusammen mit den nach anderen Methoden bestimmten Temperaturen diskutiert werden.

§ 4. Zweite Methode der Temperaturbestimmung.

Wie schon erwähnt, gelang es im Jahre 1924, den Strahlungsbereich der Planeten in mehrere Bezirke zu teilen. Es ergab sich somit die Möglichkeit, die Temperaturen aus dem Verlauf der beobachteten Strahlung zu bestimmen, wobei der Verlauf der Strahlungskurve des schwarzen Körpers zum Vergleich diente. Coblentz verwendet dabei das besonders charakteristische Gebiet zwischen 8 und 12,5 μ neben demjenigen von 12,5 bis 15 μ; die beiden Gebiete werden durch A und B bezeichnet. Es werden die Verhältnisse der Strahlungen $A:B$ für die Planeten gebildet und mit denjenigen des schwarzen Körpers verglichen. Die Methode ist aus zwei Gründen nicht sehr empfindlich. Die genannten Verhältnisse ändern sich nur langsam mit der Temperatur. Dazu kommt die Unsicherheit der Bestimmung des

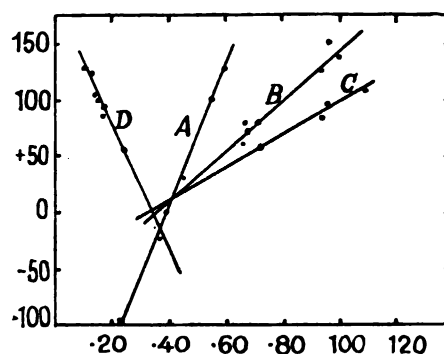


Fig. 1. Durchlässigkeiten der Wasserzelle und Verhältnisse $A:B$ (Abszissen).

Transmissionskoeffizienten der Luft im Gebiete A, welches stark von der Feuchtigkeit beeinflußt wird. Innerhalb jedes Gebietes wurde hier wie bei der ersten Methode eine Integration der Strahlung ausgeführt, nachdem sie wegen Absorption korrigiert war. Die für verschiedene Temperaturen berechneten Verhältnisse $A:B$ wurden dann graphisch dargestellt; sie weisen, wie die vorstehende Figur (Kurve A) zeigt einen geradlinigen Verlauf auf. Man findet leicht mit dem beobachteten Werte $A:B$ die den Planeten entsprechende Temperatur. Was man so erhält, sind aber Minimalwerte der Temperatur, denn sie beziehen sich auf den schwarzen Körper mit dem Emissionsvermögen $\varepsilon = 1$. Nimmt man dasselbe für den Planeten nur unbeträchtlich kleiner an, etwa $\varepsilon = 0,9$, so ergibt sich beispielsweise für den Planeten Mars mit einer Temperatur von 300° abs. schon eine Korrektur von + 10°.

§ 5. Dritte Methode. Planetentemperaturen, die aus dem Vergleich mit dem Monde abgeleitet sind.

Am nächsten liegt der Strahlung eines schwarzen Körpers von allen Planeten diejenige

des Mondes. Der Mond reflektiert bekanntlich nur 0,07 der auffallenden lichten Strahlung, ist daher nahezu ein schwarzer Körper. Die Beobachtung mit der Wasserzelle dürfte hier die sichersten Resultate geben, weil bei ihr die selektive Reflexion der dunklen Strahlung, welche von Coblentz und Miethe beobachtet worden ist, die Gesamtstrahlung zwischen 1,4 und 15 μ weniger beeinflussen kann als enger begrenzte Gebiete. Es sei aber bemerkt, daß die Beobachtungen der Mondstrahlung sich auf einen kleinen Ausschnitt des Mondes in der Nähe des Randes beziehen, der in einer ungleichmäßig hellen Umgebung lag, daß also die erhaltene Temperatur bei der starken Veränderlichkeit des Mondrandes mit dem Phasenwinkel wegen der Unsicherheit des Faktors x nur einen speziellen Wert haben kann, dessen Beziehung zur Temperatur des Mondzentrums bei Vollmond ganz unbekannt ist. Dieses Zentrum des Vollmondes könnte eine gute Kalibrierungseinheit abgeben sowohl für Helligkeiten als Temperaturen, wenn man die vom Verfasser dieser Zeilen (24) abgeleiteten Helligkeitsverhältnisse auf der Mondscheibe benutzen würde. Eine Prüfung des von Coblentz angegebenen Wertes von 127° C ist aber bei den spärlichen Angaben in der vorläufigen Mitteilung zunächst nicht möglich.

Prof. Very (25) hat schon 1889 Beobachtungen über die Wärmestrahlung des Mondes angestellt. Er benutzte einen Glasfilter, um die Lichtstrahlung von der Wärmestrahlung zu trennen. Die Beobachtungen waren genügend genau, um Unterschiede in den Temperaturen der dunklen und hellen Mondpartien festzustellen und auch die Abhängigkeit der Temperatur vom Cosinus des Einfallswinkels der Sonnenstrahlen und vom Phasenwinkel zu konstatieren. Über die Absolutwerte der Veryschen Mondtemperaturen haben wir schon am anderen Orte gesprochen. Die neuesten Beobachtungen von Coblentz ergeben die Verhältnisse $A:B$ für verschiedene Phasen des Mondes. Diese werden in das Diagramm (Fig. 1) gegenüber den Veryschen Temperaturen eingetragen, woraus sich die Gerade B ergibt. Diese wird dann extrapoliert bis zu den für Mars beobachteten Verhältniszahlen $A:B$. Das ergibt dann extrapolierte Marstemperaturen. Man ersieht aus dem Diagramm, daß die Gerade B eine bedeutend von der ersten abweichende Neigung besitzt; ihr liegt ein (vgl. S. 874) Strahlungsgesetz zugrunde, das wesentlich vom Stefanschen Gesetze abweicht.

Es liegen aber auch Beobachtungen des Mondes mit der Wasserzelle vor, die nach Formel (5) berechnet sind. Die hieraus erhaltenen Mondtemperaturen, denen das Stefansche Gesetz zugrunde liegt, wurden ebenfalls gegenüber den beobachteten Verhältniszahlen $A:B$ ins Diagramm eingetragen und ergaben die Kurve C. Auch sie wurde bis zu den Marswerten $A:B$ extrapoliert. Endlich wurde dasselbe auch mit einer geraden Linie gemacht, welche die für den Mond berechneten Temperaturen gegenüber den beobachteten Durchlässigkeiten der Wasserzelle für die Mondstrahlung darstellt (Kurve D). In der folgenden Tabelle I sind die Resultate der verschiedenen Berechnungsmethoden gegeben. Da die 4 Geraden sich in der Gegend von 0° C alle schneiden, ist die Übereinstimmung gut. Die Beobachtungen beziehen sich auf helle und dunkle Partien der Marsscheibe. In der zweiten Kolumne zeigt sich deutlich, daß die hellen Regionen des Mars größere Werte für die Transmission der Wasserzelle ergeben, was geringeren Temperaturen entspricht. Dies stand zu erwarten, die hellen Partien reflektieren mehr visuelle Strahlung und werden weniger erwärmt als die dunklen.

Die Kolumnen 4, 5, 7 und 8 enthalten Temperaturen, die auf dem Stefanschen Strahlungsgesetze für den schwarzen Körper beruhen. Sie sind darum alle zu niedrig, und Coblentz schätzt den Fehler auf 10°, was einem Emissionsvermögen von durchschnittlich 0,9 entsprechen würde. Sie sind außerdem im Verhältnis $\sqrt[4]{x}$ verfälscht, es fehlen aber die Daten um diesen Fehler zu schätzen, weil die Koordinaten der beobachteten Mondpartien nicht angegeben sind.

§ 6. 4. Methode. Marstemperaturen aus dem Vergleich mit der Erde abgeleitet.

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß die Atmosphäre des Mars wesentlich durchsichtiger ist als die irdische, sowohl für die sichtbare Strahlung, was durch die Schärfe der sichtbaren Konturen auf der Marsoberfläche bewiesen wird, als wahrscheinlich auch für die dunkle Strahlung, denn die spektroskopischen Beobachtungen weisen nur sehr geringe Spuren von Wasserdampf und Kohlensäure in der Marsatmosphäre auf.

Wir besitzen heute genügend sichere Daten über die in den Himmelsraum von der Erde reflektierte Strahlungsmenge. Sie stammt im wesentlichen von der Atmosphäre selbst her. Nach Fowle und Abbot reflektiert die Erdoberfläche und die Atmosphäre zusammen 45 Proz. der einfallenden Sonnenstrahlen, absorbiert und zer-

Tabelle I. Marstemperaturen in der Nähe des Zentrums der Scheibe nach verschiedenen Methoden.

1924	Beobachtet		Schwarz. Körper		Mond			Mittel	Marsgegend
	Wasserzelle	$A:B$	Wasserzelle	$A:B$	Very $A:B$	Menzel $A:B$	Menzel Wasserz.		
Aug. 6	37,5	41,7	—1⁰	—12⁰	14⁰	12⁰	2⁰	8⁰	Syrtis Major
14	30,5	41,3	9	10	13	11	16	12	Mare Sirenum
15	32,4	43,1	5	21	18	14	8	13	Ditto
18	31,1	38,6	4	— 5	8	7	13	6	Ditto
21	32,5	40,7	3	6	12	10	6	7	Ditto
21	34,9'	39,1	—5	— 3	6	8	— 7	0	Helle Gegend nördlich von Mare Sirenum
23	32,8	36,6	2	—20	3	4	4	— 1	Ditto
25	33,7	38,3	—7	— 8	7	6	— 2	— 1	Ditto
28	31,2	50,0?	4	55?	32	24	12	18	Solis Lacus
Sept. 11	30,8	47,8	1	45	26	20	15	22	Syrtis Major
13	29,6	39,3	6	— 2	10	8	22	9	Ditto
13	25,1	55,8?	22	—	42	32	—	32	Ditto
14	29,3	46,4	6	40	22	18	25	22	Mare Cimmerium

streut zusammen 55 Proz. Unter diesen Bedingungen hat die Luft in der Nähe der Oberfläche eine mittlere Temperatur von 15⁰ C, während die feste Oberfläche der Erde bis zu 40⁰ C erreichen kann. Die Intensität der Sonnenstrahlung an der äußeren Grenze der Marsatmosphäre ist in der Nähe des Perihels nahezu 0,5 derjenigen, welche die Grenze der Erdatmosphäre erreicht. Aber die Oberfläche des Mars reflektiert nur 15 Proz. und absorbiert 85 Proz. von ihr, d. h. sie absorbiert $0{,}85 \cdot 0{,}51 = 0{,}43$ der die Erdatmosphäre erreichenden Strahlungsmenge und $0{,}43 : 0{,}55 = 0{,}80$ derjenigen, welche die Erdoberfläche nebst Atmosphäre absorbiert. Hierbei bezieht sich die Albedo des Mars von 0,15 auf die Gesamtoberfläche mit Inbegriff der weißen Polarzonen; sie ist also für die dunklen Marspartien noch sicher zu hoch veranschlagt. Diese absorbieren also noch mehr als 80 Proz. der Wärmemenge, welche die Erde absorbiert. Das Maximum der Sonnenstrahlung liegt im Violetten und wird beim Passieren der Erdatmosphäre stärker nach Rot verschoben, als das bei der Marsatmosphäre der Fall sein kann. Es liegen also auch hier die Verhältnisse für die Erwärmung der Marsoberfläche günstiger als bei der Erde. Das beobachtete Zentrum der Marsscheibe entsprach einer geographischen Breite von etwa 20⁰ und es war dort Marssommer. Auf der Erde ist die mittlere Temperatur der Tropen im Sommersolstitium 22⁰ C, während die feste Oberfläche eine Temperatur von 27⁰ hat. Veranschlagen wir für die Beobachtungen der Marsopposition 1924 die Absorption zu 85 Proz. der irdischen in den Tropen, so ergibt sich die Temperatur proportional $\sqrt[4]{0{,}85}$, also $0{,}96 \cdot 300 = 288^0$ abs. oder 15⁰ C. Nimmt man die Absorption zu 80 Proz. der irdischen an, so folgt die Temperatur der Marsoberfläche zu 11⁰ C. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Einer Temperatur von 40⁰ auf der Erdoberfläche entsprechen 20⁰ auf dem Mars für dieselbe geographische Breite und Sonnenstellung.

Auch die Beobachtungen der Wärmestrahlung von den Polarregionen des Mars sowie die aus ihnen berechneten Temperaturen lassen einen Vergleich mit irdischen Verhältnissen zu. Es ist bekannt, daß während des Sommers die tägliche totale Einstrahlung an den Polen der Erde größer ist als am Äquator. Die lange Dauer des Tages überwiegt in ihrer Wirkung die Abschwächung der Sonnenstrahlung durch den tiefen Stand der Sonne. So ist z. B. für das Sommersolstiz in 0⁰, 20⁰ und 90⁰ nördlicher Breite die Energiemenge, die auf eine horizontale Fläche an den Grenzen der Atmosphäre im Laufe des Tages einfällt gleich 800, 950 und 1100 cal. per cm². Dieser Zustand größerer täglicher Einstrahlung an den Polen dauert ungefähr 12 Wochen, bei Mars wäre er etwa doppelt so lang. Da bei den Messungen nicht genau auf die Pole eingestellt wurde, sondern auf eine größere Polarregion, so ist nach Coblentz die Zeitdauer größerer oder gleich großer Insolation dieser Zone mit derjenigen des Äquators zu 125 bis 160 Tagen einzuschätzen. Es ist bekannt, daß an den irdischen Polen die Temperatur im Sommer nur deshalb nicht höher steigt, weil gewaltige Energiemengen auf das Schmelzen von Schnee und Eis verbraucht werden und außerdem deshalb, weil die Sonnenstrahlung eine stärkere Absorption beim Passieren der feuchten Polatmosphäre erleidet als in den äquatorialen Gegenden. Auf

Tabelle II. Die klimatischen Verhältnisse auf der Marsoberfläche. Temperaturen isolierter Gebiete der Marsoberfläche aus Beobachtungen mit der Wasserzelle.

Datum 1924	Zentrum	Östl. Rand	Westl. Rand	Nordpol	Südpol	Bemerkungen
Juli 30	−4°	−16°	—	−18°	− 5°	Diaphragma 0,5 der Scheibe
Aug. 1	−17	−30	−17	−30	−10	Ditto
2	−10	−18	− 8	−22	− 8	Ditto
6	10	− 9	1			
13	12	−30	6	−70	−68	Diaphragma 0,11 der Scheibe.
14	13	−42	− 1	−96	−87	Südpol gedeckt.
15	5	−51	− 7	—	—	Helle Geg. nördlich v. M. Sir.
15	− 1					
17	5					
17	24					
21	7			−75	−88	Mare Sirenum
21	− 5					Helle Geg. bei Mare Sirenum
23	7	−50	− 2	−94	−79	Südpol klar
28	4			−70	−66	Solis Lacus, schlecht sichtb.
Sept. 11	1	−86	−13	−113	−73	Syrtis Major im Meridian.
12	− 5	−73	0	−79	−55	Dito
13	22	−18	22	− 7	19	Syrtis a. östl. Rande } Aus-
14	22	—	—	−17	22	Mare Cimmerium } schnitt 0,35 der Scheibe
Oktob. 22	− 5	—	—	−75	− 1	Beob. Lampland. Ausschn. 0,25 der Scheibe
Sept. 12	—	−30	—	—	—	I. d. Mitte zw. Zentr. u. östl. Rande
"	—	—	− 5	—	—	" " " " " westl. "
"	—	—	—	−33	—	" " " " " Nordpol
"	—	—	—	—	−12	" " " " " Südpol

dem Mars sind die Bedingungen anders, dort gibt es nur wenig Wasser auf der Oberfläche, und auch die dünne Atmosphäre ist ärmer daran. Daher wird an den Polen die Erwärmung trotz der zweifach schwächeren Sonnenstrahlung in Wirklichkeit mindestens so groß sein wie auf der Erde. Dadurch erklären sich die in der Tabelle II angeführten relativ hohen Temperaturen in der Südpolarregion des Mars. Diejenigen des Nordpols, der zur Beobachtungszeit Winter hatte, sind beträchtlich niedriger.

Den Beobachtern ist aufgefallen, daß einzelne Messungen, bei denen es gelang, die Einstellung scharf auf dem Polarflecke zu halten, ohne die umgebenden dunklen Partien mitwirken zu lassen, für die Durchlässigkeit der Wasserzelle praktisch dieselbe Zahl ergaben wie das direkte Sonnenlicht; dieses besagt, daß keine dunkle Strahlung vom Polarfleck ausgestrahlt wird. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß die von Wasserdampf gesättigte, vielleicht mit Eiskristallen gefüllte Atmosphäre über der Polarkalotte die Sonnenstrahlung unverändert zurückreflektiert.

Die Temperatur von — 80° im Frühsommer auf der südlichen Polarregion bezieht sich deshalb wahrscheinlich auf jenen Mantel von Eiskristallen, der über dem Pole schwebt und für die dunkle Sonnenstrahlung wenig durchsichtig ist. Es kann aber die Temperatur an der Oberfläche selbst bedeutend höher gewesen sein. An den Grenzen der Schneezone muß sie es gewesen sein, um das Schmelzen zu erklären. Und da hier an den dunklen Partien eine bedeutende Wärmestrahlung der Oberfläche eintritt, wird sich diese erwärmte Luft auch nach höheren Breiten übertragen. Ein Austritt dieser Wärmestrahlung durch die feuchte Atmosphäre ist aber stark behindert, weshalb sie sich in den Messungen nicht kundgeben kann. Wenn wir uns daran erinnern, daß die gesamten Marstemperaturen nach unserer Schätzung um mindestens 10° zu tief berechnet sind, so wird der starke Unterschied der Temperaturen am südlichen Marspole und an der Schmelzzone noch weniger verwunderlich. Messungen eines größeren Ausschnitts der Südpolarzone, welche bedeutend über den Polarfleck hinausreicht, ergeben schon Temperaturen bis zu 5° C. Nachdem der Schnee des Polarflecks verschwunden ist, tritt ein starkes Ansteigen der Temperatur ein, was an die Verhältnisse des Sommers in Alaska und Sibirien erinnert. Im September und Oktober haben wir dort Temperaturen von 6° C.

Die Tabelle gestattet es die uns auf der Erde bekannten typischen klimatischen Veränderungen noch weiter im Detail zu verfolgen.

Der östliche und westliche Rand des Planeten zeigen übereinstimmend einen Temperaturunterschied, wie er den Vormittags- und Nachmittagstemperaturen der Erde bei gleicher Sonnenhöhe entspricht. Der östliche Rand ist

derjenige, auf dem die Sonne aufgeht, daher der kältere, der westliche hat Nachmittagssonne und ist der wärmere. Seine Temperatur ist aber im Verhältnis zu derjenigen des Zentralmeridians faktisch noch höher als die Zahlen ergeben, weil bei der größeren Atmosphärenmasse, welche die Wärmestrahlung am Rande des Planeten zu passieren hat, ihre Intensität abgeschwächt sein muß.

Die hellen und dunklen Äquatorialgegenden weisen auch den zu erwartenden Temperaturunterschied auf. Die dunklen Partien wie das Mare Sirenum sind 10° wärmer als die unmittelbar nördlich von ihnen liegenden hellen Regionen. Die Unterschiede übersteigen oft 20° C.

Temperaturänderungen mit der Jahreszeit. Während das Zentrum der beleuchteten Scheibe eine ziemlich gleichmäßige Temperatur von 14° C aufweist und auch die Nordpolarregion, auf der Winter herrscht, gleichmäßig kalt bleibt, weist die Südpolarregion, wie schon erwähnt, ein ständiges Anwachsen der Temperatur mit fortschreitender Jahreszeit auf. August 12 hat sie —68°, steigt bis —45° im September um dann nach dem Sommersolstiz im Oktober schnell bis zu 20° anzusteigen. Der östliche Rand des Planeten, welcher im August schon gegen eine Stunde beleuchtet war, bevor er sichtbar wurde, hat Temperaturen zwischen —10° bis —20° C; während der Opposition 1924 dagegen, wo keinerlei Phase war und die Beobachtung in den Sonnenaufgang fällt, ist die Temperatur —45°, und September 12, wo die Einstellung teilweise auf den dunklen Rand geschah, weist der östliche Rand bis —60° C auf.

Die mittlere Temperatur der ganzen Oberfläche ergibt sich aus diesen Messungen zu —30° C, also bedeutend tiefer als die Berechnungen von Milankowitsch und auch die auf Strahlungsmessungen beruhende Temperatur von Petit und Nicholson, welche —13° C ableiten. Der Unterschied verschwindet, wenn man die eingangs erwähnten, sehr wahrscheinlichen Korrekturen an die Coblentzschen Zahlen anbringt.

§ 7. Die Planeten Venus, Jupiter und Saturn.

Die einzigen Strahlungsmessungen dieser Planeten, die veröffentlicht sind, fallen in die Jahre 1914 und 1922. Es sind ausschließlich Beobachtungen mit der Wasserzelle, die als Resultate in der theoretischen Arbeit von H. Menzel kurz mitgeteilt werden. Die Messungen auf der Lick-Sternwarte 1914 und diejenigen in Flagstaff 1922 sind mit demselben Radiometer ausgeführt, wie die neuesten Marsmessungen. Aber das Instrument gestattete nach Coblentz Bericht vom Jahre 1923, damals noch nicht über die Wellenlänge 12 μ hinauszugehen, auch konnten noch nicht so kleine Bezirke der Planetenscheibe ausgeschieden werden, wie in der letzten Marsopposition. Die Berechnung der Beobachtung geschah nach Formel (5). Es ist bemerkenswert, daß die letzten Marsbeobachtungen mit denjenigen vom Jahre 1922 gut übereinstimmen, so daß die Temperaturen der anderen Planeten aus diesen älteren Messungen mit denjenigen für Mars vergleichbar sind. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. W ist die prozentuale Strahlungsmenge durch die Wasserzelle. Die Bezeichnung der übrigen Kolumnen entspricht denjenigen der Formel (5); T_0 ist die Gleichgewichtstemperatur des schwarzen Körpers nach Formel (3); T'_1 und T'_2 sind die nach Formel (6) berechneten theoretischen Temperaturen, die erste für die Hypothese eines schnell rotierenden Planeten, die zweite für einen langsam rotierenden, für dessen Oberflächenpunkte die Länge der Sonne konstant ist.

Venus. Bei Venus ergibt sich ein hoher Wert für W. Die Strahlung der Venus unterscheidet sich somit nur wenig von der direkten Sonnenstrahlung, wodurch die berechnete Temperatur von 47°C sehr unsicher wird. Für die Flächenhelligkeit der gemessenen Stelle x stehen recht willkürlich gewählte Werte. Angaben darüber, welche Stelle der Venus eingestellt wurde, fehlen ganz, deshalb kann der dadurch bedingte Fehler nicht geschätzt werden. Da die Lichtabnahme auf der Venus sehr stark ist, kann er vielleicht 50—100 Proz. in x betragen. Die erhaltenen Temperaturen beziehen sich jedenfalls nicht auf die Oberfläche selbst, sondern auf eine gewisse Schicht der undurchsichtigen Atmosphäre. Coblentz erwähnt an anderer Stelle, daß neuere Messungen der Venus Absorptionen im Gebiete von 12,5 bis 15 μ aufweisen, was die Anwesenheit von Wasserdampf in den oberen kälteren Schichten der Venusatmosphäre bestätigen würde. Ehe etwas Sicheres über die Höhe und Beschaffenheit der strahlenden effektiven Schicht ausgesagt werden kann, auf die sich die gemessene Temperatur bezieht, müssen weitere Beobachtungen in möglichst engen Gebieten der Wellenlängen abgewartet werden.

Jupiter und Saturn. Die Beobachtungen des Jupiter und Saturn ergeben praktisch dieselbe Temperatur von etwa —110°. Saturn weist aber eine, wenn auch nur wenig stärkere Absorption der dunklen Strahlung durch die Wasserzelle auf. Die Beobachtungen der beiden Planeten in den Jahren 1914 und 1922 stimmen

Tabelle III. Planetentemperaturen. $W_s = 0{,}70$.

Planet	Datum	W	$q:\varphi$	A	x	T_0	T'_1	T'_2	T
Venus	1914 Aug. 19	0,59	3,03	0,59	2	460°	276°	369°	330°
	1922 Juni 15	0,663	2,16	—	3	—	—	—	310
Mars	1921 Okt. 6	0,67	1,30	0,154	1	304	220	293	—
Äquator	1922 Juni 15	0,470	1,17	—	—	323	233	310	268
Süd	1922 Juni 15	0,489	—	—	—	—	227	303	262
Nord	1922 Juni 15	0,511	—	—	—	—	223	297	255
Äquator	1922 Juni 18	0,476	1,20	—	—	—	233	310	261
Süd	1922 Juni 18	0,523	—	—	—	—	227	303	252
Nord	1922 Juni 18	0,551	—	—	—	—	223	297	242
Jupiter	1914 Aug. 17	0,657	1,5	0,56	1	174	107	142	157
	1922 Juni 14	0,682	—	—	—	168	103	137	168
Saturn	1914 Aug. 26	0,55	1,5	0,63	1	130	76	101	172
	1922 Juni 14	0,60	—	—	—	127	75	100	161
Mond	1914 Aug. 27	0,147	1	0,073	1	392	290	386	400
Erde	—	—	—	0,45		392	254	338	—

gut überein, so daß an der Realität der Zahlen nicht gezweifelt werden kann. In bezug auf die Berechnung derselben ist aber der schon öfters erwähnte Fehler in der Abschätzung der Flächenhelligkeit zu unterstreichen. Da der kleine Phasenwinkel bei diesen Planeten keine Rolle spielt und die Lichtverteilung gut bekannt ist, kann auch eine Berechnung des begangenen Fehlers durchgeführt werden. Beide Planeten wurden mit demselben Instrumente und demselben Diaphragma beobachtet, dessen Durchmesser für Jupiter ungefähr $^1/_4$, für Saturn die Hälfte des Planetendurchmessers hatte. Die Einstellung geschah voraussichtlich auf die Mitte der Scheibe. Bei Benutzung der Formeln (15) und (17) meiner Abhandlung (1) für die Lichtverteilung auf den Oberflächen erhalten wir bei $\alpha = 0$,

$$h = k\,(1 + \mu \cos i)^2,$$

wo $\mu = 1{,}8$ für Jupiter und $\mu = 2{,}1$ für Saturn, und k eine für beide Planeten verschiedene Konstante ist.

Die mittlere Helligkeit des Kreisausschnittes vom Radius $\sin a$ der als kreisförmig angenommenen Scheibe ist

$$I_a = \frac{2\pi}{\pi \sin^2 a}\int_0^a \sin i\,(1 + \mu \cos i)^2 \cos i\, di =$$

$$= \frac{2}{\sin^2 a}\left[\frac{1}{2}\sin^2 a + \frac{2}{3}(1 - \cos^3 a)\mu + \frac{\mu^2}{4}(1 - \cos^4 a)\right].$$

Hier ist $a = \arcsin {}^1/_4 = 14^0{,}5$; $\mu = 1{,}8$ für Jupiter

und $a = \arcsin {}^1/_2 = 30^0$; $\mu = 2{,}1$ für Saturn.

Die mittlere Helligkeit der ganzen Scheibe ist

$$I_s = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin i\,(1 + \mu \cos i)^2 \cos i\, di =$$

$$= 2\left(\frac{1}{2} + \frac{2}{3}\mu + \frac{\mu^2}{4}\right).$$

Die Ausrechnung ergibt

$$x = \frac{I_a}{I_s} = 1{,}52 \text{ für Jupiter}$$

$$x = \quad = 1{,}48 \text{ für Saturn.}$$

Da die absoluten Temperaturen proportional sind $\sqrt[4]{x}$, und außerdem $\varepsilon^{-1/4}$, wo ε das Emissionsvermögen der strahlenden Schicht ist, welches auch kleiner als 1 angenommen werden muß, so wird man der Wahrheit nahe kommen, wenn man das Produkt dieser beiden Größen in Formel (5) zu 1,2 annimmt. Das Resultat ist dann eine um 30° C höhere Temperatur für beide Planeten, also —80° C. Diese Temperatur übersteigt bei weitem die theoretischen Temperaturen T'_1 und T'_2. Es strahlen also beide Planeten auch eigene Wärmestrahlung aus, deren Quelle nicht die Sonnenwärme ist. Dies trifft in besonders hohem Grade für Saturn zu, bei dem man eigentlich wegen seiner geringeren Masse und dichteren Atmosphäre das Gegenteil erwarten müßte. Die Aufklärung dieses eigentümlichen Sachverhalts bedarf einer genauen Kenntnis des Absorptionsvermögens der Atmosphären auch für die dunkle Strahlung, die von demjenigen für die lichte Strahlung verschieden sein kann. Die vom Verfasser (1) abgeleiteten Transmissionskoeffizienten für die lichte Strahlung sind 0,58 für Saturn und 0,63

für Jupiter. Es absorbiert also Saturn größere Mengen der Sonnenstrahlung, doch sind die eigentümlichen Absorptionsverhältnisse bei diesem Planeten noch bei weitem nicht aufgeklärt und die eben genannten Koeffizienten Effektivwerte für die gesamte visuelle Strahlung. Aufnahmen des Saturn von Wood durch ein blaues Filter zeigen außerordentlich starke Absorption der blauen Strahlung längs der Äquatorzone des Planeten, welche als schwarzer Streifen erscheint, während die Kalotten zu beiden Seiten desselben deutlich hervortreten. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Saturnringmaterie sich bis zum Äquator des Planeten ausdehnend in der Atmosphäre desselben über der äquatorialen Zone ganz besondere Verhältnisse schafft.

§ 8. Zusammenfassende Übersicht.

Während das Resultat für Venus ($+ 45^0$ C) noch als ganz unsicher angesehen werden muß, sind die hohen Temperaturen des Jupiter und Saturn, die sich nach Anbringung der Korrektion auf -80^0 C für beide Planeten ergeben, recht sicher und von besonderem Interesse. Ein näheres Studium der Temperaturverteilung auf den Oberflächen kann uns der Lösung vieler Rätsel, welche die Beschaffenheit dieser Planeten für uns birgt, wesentlich näher bringen.

Die Temperaturen der Marsoberfläche, die wegen der Annahme $\varepsilon = 1$ alle um 10^0 zu tief berechnet sind, aber außerdem auch wegen Vernachlässigung der Intensitätsunterschiede ($x = 1$) im Zentrum und an den Polen erhöht werden müssen, so daß die mittlere Marstemperatur von -30^0 auf mindestens -15^0 C zu erhöhen ist, sind in guter Übereinstimmung mit anderen Strahlungsmessungen, welche auf dem Mount Wilson-Observatorium von Petit und Nicholson am großen 100 zölligen Reflektor mit empfindlichen Thermoelementen ausgeführt worden sind. Es fehlen uns noch genaue Angaben, um den letztgenannten Resultaten kritisch näherzutreten. Auch mit den theoretischen Ableitungen von Milankowitsch, die wir im ersten Teile behandelt haben (mittlere Temperatur -15^0) stimmen sie vollkommen überein.

Von den früheren Temperaturschätzungen ist diejenige von Lowell, die ganz veraltet ist, höher, diejenige von Arrhenius wesentlich tiefer als die obigen Werte. Wir müssen es als wesentliches Resultat der Coblentzschen Marsmessungen betrachten, daß die Arrheniussche Erklärung der dunklen Marspartien durch gefrorene Meere als widerlegt angesehen werden kann.

Die hohen Temperaturen der dunklen Marspartien gestatten es durchaus, sie heute als Vegetation zu betrachten, welche sich während des Sommers über große Teile der Wüstenoberfläche verbreitet, im Winter verdorrt und mit Reiffrost bedeckt dem Auge entschwindet.

Freilich kann das nur die Vegetation unserer polnahen Gegenden, wie die Tundren Nordsibiriens und Alaskas sein, die den kalten Marswinter überleben kann.

III. Über die Möglichkeit die Temperatur und die Dichte einer Planetenatmosphäre aus photometrischen Messungen der Dämmerungszone zu bestimmen.

Die Methode der Strahlungsmessungen ergibt Temperaturen, die sich auf eine effektive strahlende Schicht des Planeten oder seiner Atmosphäre beziehen, deren Höhe über der Oberfläche des Planeten schwer zu bestimmen ist. Andere Mittel zur Temperaturbestimmung wären daher äußerst erwünscht. Im ersten Bande des Russischen Astronomischen Journals entwickelt W. Fessenkow (26) die Theorie einer Methode zur Bestimmung der Temperatur der Mondatmosphäre, wenn eine solche vorhanden ist. Sie wird bestimmt aus der Helligkeit des Dämmerungsstreifens, welcher an den Terminator der Mondscheibe sich anschließend, die Helligkeit der dunklen Scheibe wesentlich vergrößern muß, so daß Spuren einer Mondatmosphäre die, 7000fach schwächer ist als die irdische, sich noch offenbaren müßten. Die Methode kann eine allgemeinere Bedeutung gewinnen für die anderen Planeten, und ihre Grundgedanken sollen hier mitgeteilt werden.

Die Voraussetzung ist, daß die Helligkeit des Dämmerungsstreifens durch die Diffusion des Lichtes allein erklärt wird, die Absorption also unwesentlich ist. Diese Annahme ist für die irdische Atmosphäre im wesentlichen richtig. Eine Reihe neuerer Untersuchungen über die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre von Abney, Abbot und Fowle, King und Kron beweist unzweifelhaft, daß die Abschwächung, welche das Licht der Sterne und der Sonne auf seinem Wege durch die Atmosphäre erfährt, durch die Diffusion desselben an den Molekeln der Luft nach der Formel von Rayleigh erklärt wird. Wir haben Ursache dasselbe für die Atmosphäre der Venus und des Mars anzunehmen, während für Jupiter und Saturn nach der Untersuchung des Verfassers die Absorption des Lichtes im sichtbaren Wellenlängengebiet überwiegend ist. Es steht aber nichts im Wege, auch bei diesen Planeten durch Anwendung entsprechender Strahlenfilter,

Gebiete reiner Streuung des Lichtes auszuscheiden.

Eine zweite Voraussetzung ist die Isothermie der Atmosphären, welche niemals streng erfüllt sein kann, aber für die untersten Schichten näherungsweise gelten dürfte.

Eine Schwierigkeit der Methode liegt in der Trennung der Helligkeit des Dämmerungsstreifens von derjenigen des Himmelsgrundes in der Nähe der beleuchteten Scheibe. Beim Monde kommt noch die Helligkeit des Erdscheins auf dem dunklen Teile des Mondes hinzu. Fessenkow zeigt nun, daß für den Mond eine Trennung dieser drei Helligkeiten sehr wohl möglich ist, weil der Verlauf der Dämmerungshelligkeit vom Rande einen besonderen Charakter trägt. Die Dämmerungskurve fällt sehr scharf ab, während der Erdschein konstant ist und die Erleuchtung des Himmelsgrundes nur langsam abnimmt, so daß Intensitätsmessungen ausgehend vom Terminator in verschiedenen Abständen von demselben nicht nur die Anwesenheit einer Mondatmosphäre mit Sicherheit verraten müßte, sondern auch ihre Temperatur. Da eine Anwendung der Methode auch für den Mond noch nicht versucht worden ist und für die anderen Planeten der Einfluß des Himmelsgrundes anders berechnet werden muß, so begnügen wir uns hier nur mit der Ableitung der Helligkeit des Dämmerungsstreifens als Funktion der Temperatur.

Die Theorie von Rayleigh der Diffusion des Lichtes durch die Molekeln der Luft gibt folgenden Ausdruck für die vom Volumelement dv unter dem Winkel α zur Einfallsrichtung des Lichtes reflektierte Lichtmenge:

$$dQ = S \frac{\pi^2}{2\lambda^4 r^2} \frac{(n^2 - 1)^2}{N} (1 + \cos^2 \alpha) dv. \quad (1)$$

Hier ist r der Abstand vom Volumelement, S die Lichtmenge, welche die Volumeinheit passiert, N die Anzahl der Molekulen in der Volumeinheit von der Dichte δ. Bekanntlich ist

$$n^2 - 1 = 2c\delta\,;\ \delta = \delta_0 \frac{N}{N_0}.$$

Setzt man

$$k_0 = \frac{2\pi^2 c^2 \delta_0}{\lambda^4 N_0},$$

so wird

$$dQ = S \frac{k_0 \delta}{r^2} (1 + \cos^2 \alpha) dv;$$

ist der räumliche Winkel, unter dem dv sichtbar ist, gleich w, so wird

$$dv = r^2 w\, dr$$

und daher

$$dQ = S k_0 \delta (1 + \cos^2 \alpha) w\, dr. \quad (2)$$

Wir können für die Atmosphäre eines Planeten w in allen Höhen derselben Breite der Schicht entsprechend ansehen; dr ist ein Element der Höhe h der Atmosphäre. Die scheinbare Helligkeit des Elements dv, der unter dem Winkel w gesehen wird, ist daher

$$dQ' = \frac{dQ}{w} = Sk_0 \delta (1 + \cos^2 \alpha)\, dh. \quad (3)$$

Die Gleichgewichtsbedingung der Atmosphäre gibt uns die Gleichung

$$dp = -g\delta dh = -\delta g_0 \frac{a^2}{(a+h)^2} dh, \quad (4)$$

wo p — der Druck, δ — die Dichte, g — die Beschleunigung der Schwerkraft, a — der Radius des Mondes. Außerdem haben wir die Zustandsgleichung

$$p = \delta R T.$$

Daher ist

$$dp = RT d\delta, \quad (5)$$

wenn man die Temperatur T als konstant annimmt.

Aus den Gleichungen 4 und 5 folgt dann:

$$\frac{d\delta}{\delta} = -\frac{g_0}{RT} \frac{a^2}{(a+h)^2} dh.$$

Setzt man noch

$$\frac{g_0}{RT} = \varkappa$$

und integriert den vorigen Ausdruck in den Grenzen von 0 bis h, so ergibt sich

$$\delta = \delta_1 e^{-\frac{\varkappa a h}{a+h}}.$$

Jetzt kann die Gleichung (3) über die ganze Höhe der Atmosphärensäule, welche von den Sonnenstrahlen direkt beleuchtet ist, integriert werden. Hierbei wird die Refraktion der Strahlen vernachlässigt. Auf dem Terminator wird bei $\alpha = 90^0$ im Zentrum der Scheibe die Säule senkrecht zur Oberfläche und ihre untere Grenze die Oberfläche des Planeten sein. In diesem Falle haben wir

$$Q' = S k_0 \delta_1 \int_0^{h_1} e^{-\frac{\varkappa h}{1 + \frac{h}{a}}} dh, \quad (6)$$

wobei die obere Grenze nicht gleich unendlich genommen werden darf, weil das Integral dann unendlich wird. Es genügt praktisch einen genügend großen, sonst beliebigen Wert für h anzunehmen. Für alle anderen Punkte der

Dämmerungszone bei beliebigem Phasenwinkel haben wir in den Grenzen von h_1 bis h_2 längs einer geneigten Atmosphärensäule l zu integrieren. Bezeichnet man den Neigungswinkel derselben zur Normale mit z, so ist für einen Punkt dieser Säule in der Höhe h über der Oberfläche

$$(h + a)^2 = a^2 + l^2 + 2al\cos z. \quad (7)$$

Für die gesamte Lichtmenge dieser Säule haben wir

$$Q' = S k_0 \delta_1 (1 + \cos^2\alpha) \int_{h_1}^{h_2} e^{-\frac{\varkappa h}{1+\frac{h}{a}}} dl. \quad (8)$$

Hierbei ist nach (7)

$$dl = \frac{(h+a)\,dh}{l + a\cos z};$$

$$l = -a\cos z + \sqrt{a^2\cos^2 z + h^2 + 2ah};$$

$$dl = \frac{(h+a)\,dh}{\sqrt{a^2\cos^2 z + h^2 + 2ah}}$$

oder

$$dl = \frac{dh}{\sqrt{1 - \frac{a^2\sin^2 z}{(a+h)^2}}}.$$

Wir haben daher definitiv folgende 3 Ausdrücke für die Helligkeit des Dämmerungsstreifens

$$\text{I.} \quad Q' = S k_0 \delta_1 \int_{h_1}^{h_2} \frac{e^{-\frac{\varkappa h}{1+\frac{h}{a}}} dh}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 z}{\left(1+\frac{h}{a}\right)^2}}}, \text{ wenn } \alpha = \frac{\pi}{2},\ s \neq 0. \quad (9)$$

II.

$$Q' = S k_0 \delta_1 (1 + \cos^2\alpha) \int_{0}^{h_2} \frac{e^{-\frac{\varkappa h}{1+\frac{h}{a}}} dh}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2(90-\alpha)}{\left(1+\frac{h}{a}\right)^2}}}, \text{ wenn } s = 0 \text{ und } \alpha \text{ beliebig} \quad (10)$$

$$Q' = S k_0 \delta_1 (1 + \cos^2\alpha) \int_{h_1}^{h_2} \frac{e^{-\frac{\varkappa h}{1+\frac{h}{a}}} dh}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 z}{\left(1+\frac{h}{a}\right)^2}}}, \text{ wenn } s \neq 0 \text{ und } \alpha \text{ beliebig.} \quad (11)$$

Hier ist, wenn der Punkt sich im Abstande $\frac{s}{a}$ vom Terminator befindet

$$\sin z = \sin\left(\alpha - 90^0 \mp \frac{s}{a}\right).$$

Das Zeichen — bezieht sich auf den Fall, wo der Punkt auf derselben Seite vom Planetenzentrum sich befindet, wie der Terminator, das Zeichen +, wenn sie auf verschiedenen Seiten liegen.

Endlich ist in dem allgemeinsten Falle, wenn der Punkt nicht mehr auf dem Intensitätsäquator liegt, wie im Falle II, sondern die Koordinaten φ, λ in bezug auf das Zentrum der Planetenscheibe und den Intensitätsäquator hat

$$\cos z_0 = \cos(\alpha - 90^0)\cos\varphi_0$$

für einen Punkt des Terminators und

$$\cos z = \cos\lambda\cos\varphi \quad (12)$$

für einen beliebigen Punkt.

Die Helligkeit der Atmosphärensäule wird

$$\text{III.} \quad Q' = S k_0 \delta_1 (1 + \cos^2\alpha) \int_{h_1}^{h_2} \frac{e^{-\frac{\varkappa h}{1+\frac{h}{a}}} dh}{\sqrt{1 + \frac{\sin^2 z}{\left(1+\frac{h}{a}\right)^2}}}, \quad (13)$$

wo für einen Punkt des Terminators $h_1 = 0$ ist. Wir haben noch die untere Grenze der Integration h_1 zu bestimmen. Im ersten Falle haben wir

$$\text{I.} \qquad h_1 = a \frac{2 \sin^2 \frac{z}{2}}{\cos z}$$

Im zweiten Falle ist

$$\text{II.} \qquad \frac{h_1}{a} = \frac{2 \sin^2 (\alpha - 90 - z)}{\cos (\alpha - 90^0 - z)}.$$

Im dritten Falle ist die Neigung z zur Normale durch die Gleichung (12) gegeben, wo φ, λ die Koordinaten des betreffenden Punktes auf der Planetenoberfläche sind. Der Winkel CBS zwischen den Richtungen nach dem Planetenzentrum C und der Sonne S in diesem Punkte B der Oberfläche sei ψ. Da vom Punkte B aus die Sonne die Koordinaten $\lambda = \alpha$ und $\varphi = 0$ hat, die Richtung nach C die Koordinaten $\varphi = 0$ und $\lambda = \alpha$, so findet sich

$$\cos \psi = \cos \varphi \cos (\pi + \lambda - \alpha)$$

und

$$\text{III.} \quad h_1 + a = \frac{a}{\sin \psi} \quad \text{oder} \quad \frac{h_1}{a} = \frac{1 - \sin \psi}{\sin \psi};$$

es ist leicht zu ersehen, daß die Formeln I und II Spezialfälle der letzteren sind.

Das in dem Ausdruck für die Helligkeit eingehende Integral wird durch Reihenentwicklung berechnet. Zähler und Nenner des Ausdruckes unter dem Integralzeichen lassen sich in konvergierende Reihen entwickeln und die Integration der einzelnen Glieder der resultierenden Reihe kann ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Da eine Anwendung des recht verwickelten Ausdruckes bis jetzt nicht vorliegt, so übergehen wir denselben. Da die resultierende Reihe nur langsam konvergiert, ist es fraglich, ob eine mechanische Quadratur des Integrals nicht vorzuziehen sei.

Die Empfindlichkeit der Methode ist nach Fessenkows Rechenbeispiel mit Anwendung auf den Mond eine sehr große. Es wird die Helligkeit der Dämmerungszone einer hypothetischen Mondatmosphäre für den Fall der Quadratur, $\alpha = 90^0$, näherungsweise berechnet. Hierbei wird im Nenner des Integrals

$$Q' = S k_0 \delta_1 (1 + \cos^2 \alpha) \int_{h_1}^{h_2} \frac{e^{-\frac{hx}{1+\frac{h}{a}}} dh}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 z}{\left(1 + \frac{h}{a}\right)^2}}}$$

$\frac{h}{a}$ vernachlässigt, worauf der Ausdruck für die Helligkeit die Form annimmt:

$$Q' = S k_0 \delta_1 \int_{h_1}^{\infty} e^{-hx} \sec z \, dh =$$

$$= S k_0 \delta_1 \sec z \frac{1}{x} e^{-x h_1}.$$

Hier ist

$$\frac{1}{x} = \frac{RT}{g_0} = h_0,$$

wo h_0 die Höhe der homogenen Atmosphäre gemäß der Gleichung (34) des vorigen Kapitels bedeutet. Wir haben also

$$Q' = S k_0 \delta_1 \sec z \, h_0 \, e^{-\frac{h_1}{h_0}}.$$

Für h_1 haben wir die Formel I

$$h_1 = 2 \sin^2 \frac{z}{2} \sec z,$$

wenn h_1 in Einheiten des Radius gemessen wird. Bezeichnet man durch ϱ_1 die Abstände vom Zentrum der Mondscheibe, so ist im Falle der Quadratur, $\alpha = 90^0$, $\varrho_1 = \sin z$ und für die Abstände $\varrho_1 = 0{,}0$, $\varrho_1 = 0{,}1$, $\varrho_1 = 0{,}2$ haben wir folgende Werte für z: $z = 0^0\, 0'$, $z = 5^0\, 44'$ und $z = 11^0\, 32'$.

Bezeichnet man durch h_t, g_t, T_t die Höhe der homogenen Atmosphäre, die Intensität der Schwerkraft und die absolute Temperatur der Atmosphäre für die Erde, so erhält man für eine Mondatmosphäre gleicher chemischer Beschaffenheit die Beziehung

$$\frac{h_0}{h_1} = \frac{T}{T_t} \frac{g_t}{g}.$$

Hier ist

$$g_t = 9{,}81 \text{ met. sec.} \quad g = 1{,}658 \text{ met. sec.}$$
$$T_t = 273^0 \text{ abs.}, \quad h_t = 8 \text{ klm.}$$

und h_0 läßt sich für verschiedene T berechnen.

T	50^0	100^0	150^0	200^0
h_0	0,004977	0,009953	0,014930	0,019907

Für die Werte von $\varrho_1 = 0{,}0$, $0{,}1$, $0{,}2$ oder die entsprechenden Werte von z folgt dann die Tabelle der Helligkeiten der Dämmerungszone in willkürlichen Einheiten

$\varrho =$	0,0	0,1	0,2
$T = 50^0$	1,000	0,365	0,016
$T = 100^0$	1,000	0,006	0,128
$T = 150^0$	1,000	0,717	0,256
$T = 200^0$	1,000	0,780	0,362

Wie man sieht, ist die Abnahme der Helligkeit sehr stark und auch sehr verschieden für verschiedene Temperaturen. Nach den Berechnungen von **Fessenkow** hat die Helligkeit des Himmelsgrundes in der Nähe des beleuchteten Mondviertels einen schwach abfallenden nahezu gradlinigen Verlauf. Die Helligkeit des Erdscheins kann als konstant angesehen werden. Auf diese Weise dürfte eine Ausmessung der Intensität in der Nähe des Terminators die Anwesenheit auch geringer Spuren einer Mondatmosphäre aufweisen.

Relative Messungen der Helligkeitsabnahme vom Terminator des Mondes aus ergeben somit bei genügender Entfernung vom Terminator die Wirkung der Diffusion in der irdischen Atmosphäre plus Erdschein. Ist die Helligkeitskurve für diese Wirkung bekannt, so kann aus dem Verlauf der Helligkeit in nächster Nähe des Terminators die Kurve der Dämmerungszone und aus ihr die Temperatur der Mondatmosphäre bestimmt werden.

Sind absolute Helligkeiten gemessen, etwa für $z = 0$, so ist die Helligkeit

$$Q' = S k_0 \delta_1 h_0$$

und $\frac{Q'}{S}$ ebenfalls bekannt. Die Größe $k_0 = \frac{2\pi^2 c^2 \delta_0}{\lambda^4 N_0}$ ist bekannt, wenn man für den Mond eine der irdischen ähnliche Atmosphäre voraussetzt; im anderen Falle muß es geschätzt werden.

Somit wird $\delta_1 h_0$ berechnet — die Masse der Atmosphärensäule über der Mondoberfläche, und da h_0 schon bestimmt ist, so folgt hieraus der Wert δ_1 für die Dichte der Mondatmosphäre an der Oberfläche des Mondes.

Nach **Fessenkow** dürfte schon eine Atmosphäre von nur $\frac{1}{50\,000}$ der irdischen Dichte auf diesem Wege nachweisbar sein.

Die praktischen Schwierigkeiten der Anwendung der Methode sind aber auch beim Monde außerordentlich groß, besonders wegen der Veränderlichkeit des Reflexionsvermögens der Mondoberfläche. In dieser Beziehung und auch durch das Wegfallen einer Fehlerquelle, der Helligkeit des Erdscheins, könnte vielleicht ihre Anwendung auf die Planeten Venus und Mars aussichtsvoller sein.

Literatur.

1) Schoenberg, Photometrische Untersuchungen über Jupiter und das Saturnsystem. Acta Academiae scientiarum Fennicae XVI. Helsingfors 1921.
2) Milankowitsch, Théorie mathematique des phénomenes thermiques produits par la radiation solaire. Paris 1920.
3) Rosse, On the radiation of heat from the Moon etc. Phil. Transactions, Vol. 163 (1873).
4) Boedikker, Lunar radiant heat etc. Transactions of the Roy. Dublin Society. 2 Ser. Vol. 4 (1888—92).
5) Langley, Very and Keeler, On the Temperature of the surface of the Moon. Mem. National. Acad. of Sciences 1885. Langley, the Temperature of the Moon. Ibid. 1887. Langley and Very, The Temperature of the Moon. Philosoph. Magazine 1890.
6) Very, The probable range of temperature of the Moon. Astroph. Journal 1898.
7) Hann, Lehrbuch der Meteorologie. Dritte Auflage. Leipzig 1915. *p.* 230.
8) Tyndale, On luminous and obscure radiation. Philosoph. Magazine 1864.
9) Arrhenius, Das Schicksal der Planeten. Leipzig 1911.
10) Abbot und F. E. Fowle, Band II und III der Annales of the Astrophysical Observatory of the Smithsonian Institution. Washington 1908 u. 1913.
11) Christiansen, Beiblätter zu den Ann. der Physik und Chemie X, 1886, S. 532.
12) Lowell, Temperature of Mars, a determination of the solar heat received. Proceedings of the American Acad. of Arts and Sciences. Boston. Vol. 42 (1907).
13) Poynting, On Professor Lowell Method for Evaluating the surface Temperatures of the Planets. Phil. Mag. 6. Serie, 14, 1907.
14) Arrhenius, On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. Phil. Magazine. Vol. 41 (1896).
15) Arrhenius, Die physikalischen Grundlagen der Kohlensäuretheorie der Klimaänderungen. Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. 1909.
16) Arrhenius, Der Lebenslauf der Planeten. Leipzig, 1919.
17) Bureau of Standards Bulletin, 11, 1914; 13, 1916; 14, 1918.
18) Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 438, 1922.
19) Journ. Wash. Acad. of Sciences 6, 1920.
20) Scientific Pap. of the Bureau of Standards Nr. 460.
21) W. W. Coblentz, Temperature estimates of the planet Mars. Astron. Nachr. 5374, 1925.
22) D. H. Menzel, Water-cell Transmissions and planetary Temperatures. Astroph. Journ. LVIII, Nr. 2.
23) W. W. Coblentz, Supplementary Invesigations of Infra-Red. Spektra. Public. of the Carnegie Institution Nr. 97, 1908.
24) E. Schoenberg, Untersuchungen zur Theorie der Beleuchtung des Mondes usw. Acta Societatis Scientiarum Fennicae, Tom 50. Nr. 9, 1925.
25) F. Very, The distribution of the Heat etc. Utrecht Society of Arts and Sciences. Hague 1891.
26) Русскій Астрономическій журналъ. Томъ I. Вып. I. La méthode pour déterminer la temperature de la surface de la Lune non éclairée par la soleil, et la densité de l'atmosphère lunaire, par B. Fessenkow.

(Eingegangen 14. September 1925.)

BESPRECHUNGEN.

Hermann Weyl, Was ist Materie? Zwei Aufsätze zur Naturphilosophie. 8⁰. 88 S. 7 Abb. Berlin, Julius Springer. 1924. M. 3.30.

Die sehr lesenswerte Broschüre ist eine Sonderausgabe zweier Aufsätze des Verfassers, die zuerst in den „Naturwissenschaften" erschienen waren und nun durch Zusätze im Text und angefügte Erläuterungen ergänzt worden sind. Über die Tendenz dieser Aufsätze sagt der Verf. in seinem Vorworte folgendes: „Ursprünglich hervorgegangen aus meiner Beschäftigung mit der Relativitätstheorie wenden sie sich an einen breiteren Kreis als die systematische Darstellung in dem Buche „Raum Zeit Materie": sie sollen Botendienste tun von der Physik zu den übrigen Naturwissenschaften, vor allem aber von der Physik zur Philosophie. Es liegt ihnen die Tendenz zugrunde, die physikalische Erkenntnis philosophisch ernst zu nehmen, wie es Descartes oder Kant getan haben. Zwar mögen bei der großen methodischen Geschlossenheit der gegenwärtigen Physik die hier erörterten Fragen für sie selber nur von sekundärem Belang sein; sie wirken weniger in die Physik hinein als aus der Physik heraus auf das Bild des Kosmos, das in unser gesamtes geistiges Leben eingeht."

Der erste der beiden Aufsätze beschäftigt sich mit der im Titel des Buches gestellten Frage „Was ist Materie?" und stellt dem älteren Substanzbegriff die Feldtheorie und die dynamische Auffassung der Materie entgegen. Die Wandlung der Anschauungen läßt sich vielleicht am besten mit einem trivialen Schlagwort charakterisieren: Die naive Vorstellung der Atome als Billardkugeln muß der rationelleren Vorstellung der Kraftzentren weichen, deren folgerichtige Durchführung durch die Erkenntnis der Identität von Masse und Energie ermöglicht worden ist. Die Gründe, die der Verfasser gegen die Substanztheorie anführt, sind recht einleuchtend, ob aber die Feldtheorie oder Weyls dynamische Auffassung den Naturerscheinungen völlig gerecht werden kann, ist angesichts der Rätsel der Quantenphysik eine offene Frage, die auch der Verf. selbst nicht zu entscheiden wagt.

Der zweite Aufsatz „Massenträgheit und Kosmos" ist in Dialogform gehalten und behandelt das wichtige Problem des Machschen Prinzips: Ist die Trägheit des Körpers eine Eigenschaft, die er an sich besitzt, oder kommt sie erst durch das Zusammenwirken aller Massen des Universums zustande?

In scharfsinnig kritischer Weise beleuchtet Paulus, der skeptischere der beiden Dialogredner die Schwierigkeiten, die sich der erstrebenswerten radikalen Durchführung des Relativitätsgedankens entgegenstellen. Die Relativitätstheorie hat in Weyl nicht nur einen genialen Interpreten, sondern auch einen philosophischen Kritiker gefunden, der zu zeigen weiß, wo die wahren Mängel des bisherigen Ausbaus der Theorie liegen.

Thirring.

Meßgerät. Wissenschaftliche Vorträge während der Kölner Herbstmesse am 30. September und 1. Oktober 1925. 4⁰. 86 S. mit vielen Abbildungen. Köln, Verlag des Meßamtes. 1925. M. 5.—.

Der diesmaligen Kölner Herbstmesse war eine besondere Ausstellung „Das Meßgerät" vom 23. September bis 2. Oktober angegliedert. In wirkungsvoller Weise wurde sie durch eine von den Kölner technisch-wissenschaftlichen Vereinen veranstaltete Tagung ergänzt, auf welcher 6 Vorträge von den bekanntesten Vertretern dieses Faches gehalten wurden. Um sie auch einem größeren Kreise und für die Dauer nutzbar zu machen, sind jene Vorträge in einem Sammelhefte von dem Meßamt herausgegeben worden.

In dem ersten Vortrage behandelt Block (Königsberg) „Die Entwicklung der Meßkunde". Er unterscheidet zwischen rein wissenschaftlich-physikalischen und den auf die Wirtschaftlichkeit eingestellten und durch sie bedingten technischen Messungen. Für letztere lassen sich noch keine Entwicklungslinien kennzeichnen. Die physikalische Meßkunst ging von der Astronomie aus; zu ihren Einheiten der Zeit und des Winkels, die keiner körperlichen Darstellung bedürfen, gesellte sich erst später die Längeneinheit. Der Beginn der neuen Meßkunde datiert von der Zeit der Einführung der allgemein anerkannten Längen- und Maßeneinheit. Weiter wurde gezeigt, welche Fortschritte die Verfahren und Geräte auf den einzelnen Gebieten der Messung von Längen, Massen, Kräften, Arbeit und Leistung, der Wärme, des Lichtes sowie der elektrischen und magnetischen Eigenschaften gemacht haben.

Berndt (Dresden) sprach über „Bedeutung und Nutzen der Präzisionsmessungen in der Technik", wobei er sich hauptsächlich auf den Maschinenbau beschränkte, aber auch andere Gebiete streifte. Eine kräftige Entwicklung nahm das technische Meßwesen durch den Austauschbau, der nur bei sorgfältiger Messung möglich ist, so daß die Meßtechnik stark in seiner Ausbreitung und den durch ihn erzielten wirtschaftlichen Ersparnissen beteiligt ist. Es wird gezeigt, wie die gegenseitige Abhängigkeit der verschiedenen technischen Längenmeßgeräte voneinander es bedingt, daß die die Grundlage bildenden Parallelendmassen mit einer Genauigkeit von $1/100\ \mu$ gemessen werden müssen, was nur durch unmittelbare Auswertung in Lichtwellenlängen möglich ist. Weiterhin wurde auf die Notwendigkeit von Formmessungen hingewiesen, wie sie bei Kegeln, Gewinden und Zahnrädern auftreten. Auch die Stoffwirtschaft erfordert für die Erfassung der Mengen und Güteeigenschaften ständige Messungen von hoher Genauigkeit, da sich kleine systematische Fehler in jährlichen Millionenbeträgen auswirken. Das Gleiche gilt für die Energiewirtschaft. Wenn auch die Betriebsmessungen im allgemeinen verhältnismäßig roh sind, so können sie doch durch statistische Auswertung (Großzahlforschung) zu Präzisionsmessungen werden, falls sie frei von systematischen Fehlern sind. Ganz kurz gestreift wurde schließlich noch die Menschenwirtschaft und ihre Erfassung durch psychotechnische Messungen.

In seinem Vortrage „Optische Messungen im Maschinen- und Apparatebau" erläuterte Eppenstein (Jena) die Erweiterung unserer Sinne durch die optischen Geräte, die neben ihrer rein vergrößernden Wirkung noch eine wichtige Rolle als Visierinstrument spielen. Ihre Verwendung wurde an einer Reihe von Apparaten gezeigt, die bis jetzt vorwiegend nur in der Technik gebraucht werden, aber auch im physikalischen Laboratorium vorteilhaft Verwendung finden könnten. Besonders seien davon die neue Meßmaschine genannt, bei welcher das Abbesche Prinzip durch eine sinnreiche optische Anordnung bei nur der halben sonst benötigten Länge gewahrt ist, und der Interferenz-

komparator zur Messung von Endmassen in Lichtwellenlängen.

Konen (Bonn) wies in seinem Vortrage über „Aufgaben und Grenzen der physikalischen Längenmessung" darauf hin, daß sich die Fortschritte in drei Richtungen vollzogen: in der Verbesserung der Maßeinheit sowie der Vergleichsverfahren und in der Ermittlung der Fehler. Er wies vor allem auf die Grenzen hin, die durch die körperliche Darstellung des Meters bedingt sind und welche die Zurückführung auf die „natürliche" Einheit der Lichtwellenlänge erforderlich machen. Trotz aller auf dem Gebiete der Lichtwellenlängenmessungeu erzielten Fortschritte sind wir hier aber noch durchaus nicht am Ende. da erst wenige Spektrallinien mit der nötigen Genauigkeit bekannt sind.

Ritter (Berlin) schilderte in seinem Vortrage über „Messungen bei Explosionen mit Nutzanwendung auf den Bergbau" die Ausbreitung der Luft- und der Erdwellen bei der Explosion sowie die zu ihrer Aufzeichnung geeigneten Geräte. Er wies darauf hin, daß sich daraus Rückschlüsse ziehen lassen: auf den Aufbau der Erdrinde; wie die Zerstörungen von Gebäuden zustande kommen und wie die Munitionskammern in Bergwerken anzulegen seien, damit etwaige Explosionen möglichst geringen Schaden anrichten.

In dem letzten Vortrage behandelte Lenk (Berlin), „Die Meßkunde als nationales Problem". Er verfolgte die historische Entwicklung der Meßtechnik, ausgehend von dem babylonischen Maßsystem über das Mittelalter und die Neuzeit mit ihrer sich auch auf diesem Gebiet bemerkbar machenden Zerrissenheit und Zersplitterung, bis erst in neuester Zeit durch die Meterkonvention und die Gründung des Bureau International des Poids et Mesures eine Einigung auf Meter und Kilogramm erfolgte, neben denen nur noch das englisch-amerikanische Zoll- und Pfundsystem besteht. Die trotz aller bei den neuen Prototypen aufgewendeten Bemühungen notwendige Schaffung einer den jetzigen höheren Ansprüchen genügenden Längeneinheit durch Zurückführung des Meters auf die Lichtwellenlänge wird erst nach internationaler Einigung möglich sein. Kurz gestreift wurde dann die nationale und internationale Regelung der elektrischen und der optischen Einheiten, sowie die wünschenswerte Regelung des Münzwesens.

Der außerordentlich reichhaltige Inhalt der 6 Vorträge, denen zahlreiche gute Abbildungen von in der Regel weniger bekannten Geräten sowie z. T. auch wirtschaftlich kennzeichnende Zahlen beigegeben sind, ließ sich hier nur andeutungsweise darstellen. Sie liefern einen ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand namentlich des technischen Meßwesens, das sich vielfach selbständig neben dem rein physikalischen entwickelt hat, so daß auch der reine Physiker manche Belehrung aus diesen Vorträgen wird schöpfen können. Berndt.

E. Mosch, Lehrbuch der Physik. (Unterstufe.) Gr. 8°. VIII u. 159 S. mit 237 Abb. Leipzig, G. Freytag. 1923.

Der neulich an dieser Stelle besprochenen „Oberstufe" hat der gleiche Verfasser ein Heft für die Unterstufe vorausgehen lassen. Die Anordnung des Stoffes ist nach methodischen Gesichtspunkten getroffen, aus den einzelnen Gebieten ist vorwiegend das ausgewählt, was trotz geringer Ansprüche an die wissenschaftliche Denkweise doch geeignet ist, in die Welt der technischen Probleme und ihre wissenschaftlichen Grundlagen einzuführen. Die Darstellung ist leicht verständlich, durch zahlreiche Abbildungen unterstützt, den einzelnen Kapiteln sind Übungsfragen und geschichtliche Anhänge beigefügt. Besonders zu erwähnen ist die ausführliche Behandlung des Energiegesetzes und der verschiedenen Energieformen in einem besonderen Schlußkapitel. E. Nies.

R. Heuseling, Mars, seine Rätsel und seine Geschichte. 8°. 78 S. m. 54 Abbildungen. Kosmos, Stuttgart. 1925. M. 1.50, geb. M. 2.40.

Das neue Kosmosbändchen gibt einen guten Überblick über unser gegenwärtiges Wissen vom Mars und berücksichtigt bereits, soweit als möglich, die Beobachtungen bei der letzten erdnahen Opposition des Jahres 1924. A. Kopff.

Tagesereignisse.

Herausgabe eines Werkes von Funktionstafeln. Der Wissenschaftliche Beirat des Vereins deutscher Ingenieure hat auf mehrfache Anregung hin Schritte unternommen, um ein erschöpfendes Verzeichnis aller vorhandenen veröffentlichten und noch nicht veröffentlichten Funktionstafeln aufzustellen. Hierzu ist die Mithilfe aller Sachverständigenkreise erwünscht und nötig. Es handelt sich um Tafeln nicht nur mathematischer Natur, sondern auch solcher, die für physikalische, astronomische und anschließende Gebiete im weitesten Sinne von Bedeutung sind.

Der Verein deutscher Ingenieure ladet alle hieran interessierten Kreise ein und bittet, zweckdienliche Mitteilungen über vorhandene, vergriffene, noch nicht veröffentlichte oder im Privatbesitz schlummernde Tafeln der gedachten Art an seinen Wissenschaftlichen Beirat, Berlin NW 7, Ingenieurhaus gelangen zu lassen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Berliner Landwirtschaftlichen Hochschule Dr. Räth für Chemie.

Gestorben: Der frühere Dozent an der Technischen Hochschule Berlin Direktor der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft daselbst Geheimer Baurat Dr. Georg Klingenberg, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Oslo Dr. Thorstein Hallager Hiortdahl, der Professor der Chemie an der Universität Rom Alberto Peratoner, der Associate Professor für angewandte Chemie an der Universität von Manchester Emund Knecht.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 24. | 15. Dezember 1925. Redaktionsschluß für No. 2 am 5. Januar 1926. | 26. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Bestimmung der Kerr-Konstanten optisch-aktiver Körper.

(Teil einer Leipziger Dissertation, gekürzt.)

Von Waldemar Ilberg.

Die Messung der Konstanten der elektrischen Doppelbrechung, der elektro-optischen Kerr-Konstanten, ist bisher an einer großen Anzahl von festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen ausgeführt worden[1]). Sie geschieht allgemein in folgender Weise. Die zu untersuchende Substanz — es kommen hauptsächlich Flüssigkeiten in Betracht — wird zwischen die Belege eines Kondensators gebracht, der auf hohe Spannung aufgeladen werden kann. Gleichzeitig wird sie in einem Polarisationsapparate zwischen gekreuzten Nikols beobachtet. Ist die Orientierung so erfolgt, daß die Polarisationsebene des Lichtes mit der Richtung des elektrischen Feldes einen Winkel von 45^0 bildet, so hellt sich das Gesichtsfeld nach Einschaltung der Spannung im allgemeinen infolge der eintretenden Doppelbrechung auf. Die Messung der Doppelbrechung geschieht durch einen in den Strahlengang eingeschalteten Babinetschen Kompensator, der den Gangunterschied φ des ordentlichen gegen den außerordentlichen Strahl in Wellenlängen zu bestimmen gestattet. Aus dieser, der angelegten Spannung E und den geometrischen Abmessungen des verwendeten Kondensators, der „Kerrzelle", ist die Kerr-Konstante B bestimmbar, gemäß der schon von Kerr[1]) aufgestellten Beziehung

$$\varphi = Bl\frac{E^2}{a^2}. \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet l die Länge der durchstrahlten Schicht und a den Abstand der Kondensatorplatten, beides gemessen in Zentimetern, während für E absolute elektrische Einheiten einzusetzen sind.

Aus der erwähnten Bedingung, daß bei der beschriebenen Meßanordnung die Ebene des polarisierten Lichtes unter 45^0 gegen die Feldrichtung geneigt sein muß, geht hervor, daß solche Substanzen, die optisch aktiv sind, die also die Polarisationsebene drehen, sich zunächst der Messung entziehen.

Um auch hier zu einer Bestimmung der Kerr-Konstanten zu gelangen, liegt es nahe, die von Gouy[2]) und Wiener[3]) aufgestellten Formeln zu benutzen, welche die Erscheinungen beschreiben, die beim gleichzeitigen Auftreten von Doppelbrechung und Zirkularpolarisation auftreten. Dieser Weg ist auch schon von Mallemann[4]) angegeben worden, wie dem Verfasser erst später bekannt wurde. Diese Formeln gestatten nämlich, aus der Kenntnis der Doppelbrechung und der Zirkularpolarisation allein die zusammengesetzte Erscheinung vorauszusagen; umgekehrt wird es gelingen, wenn diese beobachtet wird und eine der Elementarerscheinungen bekannt ist, die fehlende zu berechnen.

1) Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Kerr-Forschung mit ausführlichen Literaturangaben nach dem Stande vom Mai 1919 gibt Szivessy im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **16**, 241—283, 1920.

1) Kerr, Phil. Mag. (4) **50**, 446, 1875.
2) Gouy, Journ. de phys. **4**, 149, 1885.
3) Wiener, Wied. Ann. **35**, 1, 1888.
4) Mallemann, C. R. **175**, 263, 1923 u. **176**, 380, 1924.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, auf diesem Wege die Kerr-Konstante einiger optisch aktiver Substanzen zu bestimmen.

Der einzuschlagende Weg ist also der, das aus der Kerrzelle austretende Licht nach Lage und Achsenverhältnis der Schwingungsellipse zu untersuchen und hieraus, sowie aus der Kenntnis der Drehung allein, die stattfindet, wenn kein Feld an der Kerrzelle liegt, die Größe der reinen Doppelbrechung zu berechnen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Gouy-Wienerschen Formeln auch dann Gültigkeit haben, wenn die Doppelbrechung nur akzidentell auf elektrischem Wege zustande kommt. Dies mußte zunächst experimentell bestätigt werden.

Weg zur experimentellen Prüfung der Gouy-Wienerschen Formeln für den Fall, daß die Doppelbrechung durch den Kerr-Effekt hervorgerufen wird.

Um die eben genannte Prüfung vorzunehmen, wurde ein Stoff von bekannter Kerr-Konstante untersucht, dem gleichzeitig dadurch ein künstliches Drehungsvermögen erteilt wurde, daß er sich im Innern einer kräftigen Magnetspule befand (Faradays Drehung der Polarisationsebene). Er verhält sich dann wie eine natürlich drehende Substanz und seine Kerr-Konstante kann nach der oben dargelegten Methode bestimmt werden. Durch Vergleich mit dem schon bekannten Wert der Kerr-Konstanten kann so ein Schluß auf die Gültigkeit der Gouy-Wienerschen Formeln gezogen werden.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

1. Die Kerrzelle.

Bei der Konstruktion mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die Kerrzelle drehbar innerhalb einer Magnetspule untergebracht werden konnte. Es wurde deshalb folgende Form gewählt: (Fig. 1) Zwei gleiche, genau eben geschliffene Messingplatten PP von etwa 15 cm Länge und 1,5 cm Breite befinden sich im Inneren einer 2,5 cm starken Glasröhre. Durch kräftige aufgeschraubte Messingfedern und vier

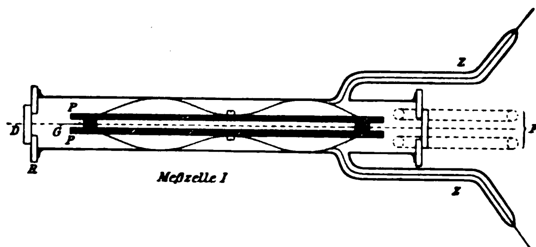


Fig. 1.

gläserne Distanzstücke G werden sie in definiertem Abstand voneinander gehalten. Um möglichst vollkommenen Parallelismus zu erzielen, wurden diese Distanzstücke aus einem Stück Spiegelglas geschnitten; ihre Ausmessung mit dem Sphärometer ergab eine Dicke $a = 0{,}307$ cm, die gleichzeitig den Plattenabstand der Kerrzelle bedeutet. Die Enden des Rohres wurden eben und parallel zueinander abgeschliffen; auf diese wurden zunächst zwei Glasringe R und erst diesen wiederum die Verschlußplatten D aufgeklebt. Eine große Schwierigkeit bestand darin, hierfür geeignete Glasplatten zu finden, die nicht schon durch innere Spannungen doppelbrechend waren. Bei dünnem Glas war dies stets der Fall, zumindest nach erfolgtem Trocknen der Kittschicht. Nach längeren Versuchen erwiesen sich als am besten geeignet die für Polarisationsrohre hergestellten, etwa 1,6 mm starken Verschlußplatten der Firma Schmidt & Haensch in Berlin. Unter einer größeren Anzahl solcher konnten einige gefunden werden, die keine merkliche Doppelbrechung aufwiesen. Als Klebstoff bewährte sich am besten Gelatinelösung; bei sorgfältiger Klebung hielt die Zelle bei allen verwendeten — nicht wässerigen! — Lösungen dauernd dicht. Die Spannung wurde den Platten durch zwei, an die Zelle angeblasene Zuführungen ZZ zugeführt, zwei weitere Ansätze F dienten zur Füllung der Zelle und zum Entweichen der Luft.

Im folgenden seien die genauen Dimensionen dieser „Meßzelle I" mitgeteilt:

Plattenabstand	$a = 0{,}307$ cm
Wahre Plattenlänge[1]) .	$l = 14{,}96$ „
Rohrlänge	18,35 „
Dicke der Glasringe . . .	0,188 „
Dicke der Verschlußplatten	0,165 „

2. Die Magnetspule.

Um eine bei Verwendung starker Ströme zu befürchtende Erwärmung der Zelle zu vermeiden, war die Drahtwicklung der Magnetspule auf einen doppelwandigen Messingzylinder aufgebracht, der mit Hilfe einer kleinen Zirkulationspumpe während der Messungen dauernd vom kalten Wasser durchspült wurde. Auf diese Weise konnte die Spule dauernd mit etwa 0,5 Kilowatt belastet werden, ohne daß im Inneren eine störende Erwärmung aufgetreten wäre. Die Wicklung bestand aus rund 490 m emailliertem Kupferdraht von 1,2 mm Durchmesser, die Anzahl der Windungen betrug etwa 2500, der Widerstand 7,8 Ohm bei 20° C. Die Kerrzelle war mit Hilfe zweier Hartgummiringe koaxial

1) Im Gegensatz zur „wirksamen Plattenlänge", die später zu definieren sein wird.

in der Magnetspule gelagert und konnte mittels eines isolierten Griffes, auch wenn die Zelle unter Spannung stand, um die Sehachse gedreht werden. Dieser Umstand war für die genaue optische Justierung sehr wichtig.

3. Die Hochspannungsanlage.

Die zum Betriebe der Kerrzelle nötige hohe Spannung wurde einem Gleichrichtersatz entnommen. Die Sekundärwicklung eines Hochspannungstransformators von einer maximalen Oberspannung von 30 Kilovolt war über ein Glühventil mit einer großen Leydener Flaschenbatterie C von etwa 30000 cm Kapazität verbunden; diese lud sich also auf den jeweiligen Scheitelwert der Wechselspannung auf. Als Ventil kam ein solches der Phönix-Röntgenröhrenfabrik in Rudolstadt zur Verwendung; es brauchte eine Heizleistung von etwa 15 Volt und 4,5 Amp., die ein Heiztransformator lieferte. Diese Maßnahme hatte gegenüber der Heizung direkt aus dem Stadtnetz oder aus einer — geerdeten — Akkumulatorenbatterie des Instituts den Vorteil, daß kein Pol der Hochspannung mit der Erde Verbindung hatte. Auf diese Weise war eine während des Arbeitens im verfinsterten Zimmer leicht eintretende einpolige Berührung der Anlage gefahrlos.

Von der Leydener Flaschenbatterie wurde die Gleichspannung direkt der Kerrzelle zugeführt, doch war in die Verbindungsleitung ein Schutzwiderstand von etwa 1 Megohm eingefügt. Vor Ergreifung dieser Vorsichtsmaßregel war es nämlich vorgekommen, daß bei plötzlicher[1]) unvorsichtiger Steigerung der Spannung ein Durchschlag in der Kerrzelle eintrat, der bei widerstandsloser Entladung der beträchtlichen Kapazität die Zelle vollkommen zertrümmerte.

Zur Messung der an die Kerrzelle angelegten Spannung wurde zuerst ein Hochspannungs-Elektrometer nach Abraham und Villard[2]) verwendet. Später kam ein solches nach Heydweiller[3]) zur Anwendung, da dieses eine größere Ablesegenauigkeit zuließ. Die Eichung des Elektrometers erfolgte nach jeder Messungsreihe mit Wechselspannung dadurch, daß es auf die Sekundärentwicklung eines Meßwandlers umgeschaltet werden konnte, dessen durch einen Widerstand einregelbare Primärspannung mittels eines vorher korrigierten Hitzdrahtinstrumentes die Periodenzahl gemessen wurde. Da das Übersetzungsverhältnis eines Spannungswandlers etwas frequenzabhängig ist, wurde die Periodenzahl vorher mit einem Zungenfrequenzmesser auf 50 einreguliert. Da der zur Verfügung stehende Meßwandler maximal nur 20000 Volt lieferte und gelegentlich höhere Spannungen gemessen werden mußten, wurden dann die Angaben des Elektrometers extrapoliert. Dieses ist nach den Angaben von Karolus[1]) zulässig, da die Ausschläge desselben sehr genau einem quadratischen Gesetz folgen.

1) Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bei langsamer Steigerung die Kerrzelle eine weit höhere Spannung aushielt als bei stoßweiser Beanspruchung. Dieser, aus den Versuchen über dielektrische Festigkeit schon lange bekannten Tatsache wurde dadurch Rechnung getragen, daß bei Messungen mit hohen Spannungen diese langsam gesteigert wurde.

2) Abraham u. Villard, Journ. de phys. (5) **1**, 525, 1911.

3) Heydweiller, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **12**, 377, 1892.

4. Die optische Anordnung.

Die optische Anordnung war folgendermaßen getroffen. Als Lichtquelle diente eine Osram-Punktlichtlampe L (Fig. 2). Diese ist

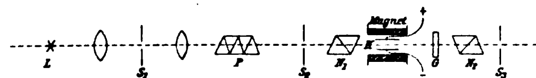


Fig. 2.

eine kleine, mit 1,3 Amp. brennende Bogenlampe, deren Bogen zwischen Wolfram-Elektroden in einer Edelgasatmosphäre brennt. Die als kleine, etwa 2 mm im Durchmesser messende Kugel ausgebildete Anode kommt dabei zur Weißglut und liefert ein rein weißes Licht von großer Flächenhelligkeit. Die leuchtende Kugel wurde mittels einer achromatischen Linse auf einen Spalt S_1 abgebildet, der seinerseits durch ein geradsichtiges Prisma P hindurch auf einen zweiten Spalt S_2 projiziert wurde. Auf diesem entstand so ein reines Spektrum, aus dem ein schmaler Bereich in den eigentlichen Polarisationsapparat trat. Das Licht wurde zunächst durch einen Nicol N_1 geradlinig polarisiert und durchlief so die innerhalb des Magneten angeordnete Kerrzelle. Die Analyse des aus der Kerrzelle im allgemeinen elliptisch polarisiert austretenden Lichtes geschah durch eine drehbar angeordnete Glimmerplatte G in Verbindung mit einem zweiten Nicol N_2 (Kompensator nach Sénarmont)[2]). Schließlich diente noch ein dritter Spalt S_3 zur Fixierung der Blickrichtung. Beide Nicols sowie die Glimmerplatte waren in Teilkreisen mit Nonius mikrometrisch verstellbar. Die Analyse des elliptischen Lichtes mit Hilfe der Glimmerplatte geschah nach folgenden Überlegungen:

Es entsteht die Aufgabe, die Lage der Hauptachsen (eventuell auch die Elliptizität) einer ellip-

1) Karolus, Ann. d. Phys. **72**, 508, 1923.

2) Zuerst beschrieben bei Sénarmont, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **1**, 451, 1842.

tischen Schwingung festzulegen. Hierzu dient ein Glimmerblättchen bekannter Dicke, das meßbar drehbar ist. Durch den Analysatornicol wird austretendes linear polarisiertes Licht konstatiert.

Die elliptische Schwingung habe, bezogen auf ihre Achsen, die Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\xi = a \sin t \\ \eta = b \cos t \quad (t \text{ beliebiger Parameter})\end{array}\right\} \quad (2)$$

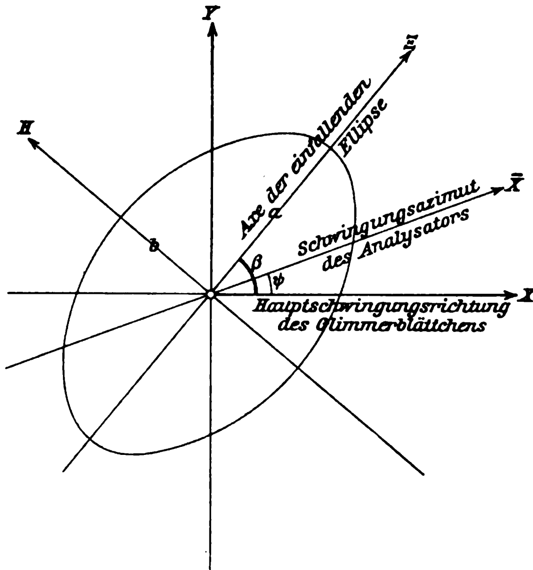


Fig. 3.

(vgl. Fig. 3). Auf die Hauptschwingungsrichtungen X und Y des Glimmerblättchen transformiert, kommt

$$\begin{array}{l}x = \xi \cos\beta + \eta \sin\beta = a \sin t \cos\beta + b \cos t \sin\beta, \\ y = \eta \cos\beta - \xi \sin\beta = b \cos t \cos\beta - a \sin t \sin\beta.\end{array} \quad (3)$$

Beim Durchgang durch die Kristallplatte erleidet die x-Komponente die relative Beschleunigung von Δ Wellenlängen, d. h. eine Phasendifferenz τ, wobei $\tau = 2\pi\Delta$. Dann wird die Gleichung der Ellipse nach ihrem Austritt aus der Glimmerplatte

$$\left.\begin{array}{l}x = a \sin(t+\tau) \cos\beta + b \cos(t+\tau) \sin\beta, \\ y = b \cos t \cos\beta - a \sin t \sin\beta.\end{array}\right\} \quad (4)$$

Es soll nun linear polarisiertes Licht im Analysatorazimut auftreten; d. h. die $\bar{x}$-Komponente (vgl. Figur) der Ellipse soll für jedes t identisch Null sein. Es wird nun

$$\left.\begin{array}{l}\bar{x} = x \cos\psi - y \sin\psi = 0, \\ x = y \operatorname{tg}\psi,\end{array}\right\} \quad (5)$$

oder nach einigen Umformungen, wenn noch $\frac{a}{b} = \varepsilon$ gesetzt wird:

$$\left.\begin{array}{l}\operatorname{tg} t\,(\varepsilon \cos\tau - \operatorname{tg}\beta \sin\tau + \varepsilon \operatorname{tg}\psi \operatorname{tg}\beta) = \\ = \operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\beta \cos\tau - \varepsilon \sin\tau.\end{array}\right\} \quad (6)$$

Da diese Gleichung für jedes t gelten soll, muß sie in t eine Identität sein; beide Seiten müssen also Null sein. Dadurch erhalten wir das Gleichungspaar

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon \cos\tau - \operatorname{tg}\beta \sin\tau + \varepsilon \operatorname{tg}\psi \operatorname{tg}\beta = 0, \\ \operatorname{tg}\psi - \operatorname{tg}\beta \cos\tau - \varepsilon \sin\tau = 0.\end{array}\right\} \quad (7)$$

Hieraus ist ε und β zu finden, und zwar ergibt sich für β die Beziehung

$$\underline{\cos\tau \operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\beta.} \quad (8)$$

Die Formel für ε ist etwas kompliziert und hier unnötig.

Bezeichnen wir die Drehungswinkel des Analysators und des Glimmerblättchens, die die Kompensation der Elliptizität bewirken, nachdem ursprünglich lineares Licht einfiel, mit A und mit G, die Drehung des Azimutes der Ellipse mit x, so gilt

$$\operatorname{tg} 2(G - x) = \cos\tau \operatorname{tg} 2(G - A). \quad (9)$$

Der Faktor $\cos\tau$ ist eine dem verwendeten Glimmerblättchen eigentümliche Konstante, die allerdings noch von der Wellenlänge des angewandten Lichtes abhängig ist. Sie wurde mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators ein für allemal bei verschiedenen Wellenlängen aus einer größeren Anzahl von Messungen bestimmt und tabellarisch festgelegt.

Umformung der Gouy-Wienerschen Formeln.

Die schon in der Einleitung erwähnte, mit Hilfe der Gouy-Wienerschen Formeln zu lösende Aufgabe ist die folgende. Aus dem sofort feststellbaren und daher als bekannt anzunehmenden natürlichen Drehvermögen einer Substanz und der nach Anlegen des elektrischen Feldes erfolgten Drehung des Azimutes der Schwingungsellipse ist die Größe der auftretenden Doppelbrechung, d. h. die Gangdifferenz φ des außerordentlichen gegen den ordentlichen Strahl in Wellenlängen zu berechnen.

Zur Vereinfachung der Formeln trägt es außerordentlich bei, wenn man sich auf den Fall beschränkt, daß das eintretende Licht geradlinig polarisiert ist und parallel zu einer Achse der Doppelbrechung schwingt. Dieser Fall ist daher bei allen Versuchen zugrunde gelegt und die abgeleiteten Formeln sind nur für ihn gültig.

Die ursprüngliche natürliche (bzw. Faraday-) Drehung sei in Bogenmaß gemessen, ω. Hierauf werde das elektrische Feld erregt, wobei das Azimut der Schwingungsellipse den Wert α erhalte. Dann gilt, wenn δ eine Hilfsgröße bezeichnet, nach Gouy und Wiener:

$$\delta = \sqrt{\varphi^2 + \omega_1^2}, \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\omega_1 \delta \sin 2\pi\delta}{\varphi^2 + \omega_1^2 \cos 2\pi\delta}. \qquad \omega_1 = \frac{\omega}{\pi} \quad (11)$$

Einsetzen von (10) in (11) ergibt

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\omega_1 \sqrt{\varphi^2 + \omega_1^2} \sin (2\pi \sqrt{\varphi^2 + \omega_1^2})}{\varphi^2 + \omega_1^2 \cos (2\pi \sqrt{\varphi^2 + \omega_1^2})}. \qquad (12)$$

Aus dieser transzendenten Gleichung ist φ zu berechnen, was mit Hilfe der Methode der sukzessiven Approximation möglich ist. (Eine Reihenentwicklung führt zwar auch zum Ziel, diese ist aber im vorliegenden Falle weit umständlicher.) Zu diesem Zwecke setzen wir noch $\Omega = 2\pi\omega_1 = 2\omega$ gleich dem doppelten der beobachteten Anfangsdrehung, und $\Phi = 2\pi\varphi$. Dann kommt

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\Phi}{\Omega}\right)^2} \sin\left(\Omega \sqrt{1 + \left(\frac{\Phi}{\Omega}\right)^2}\right)}{\left(\frac{\Phi}{\Omega}\right)^2 + \cos\left(\Omega \sqrt{1 + \left(\frac{\Phi}{\Omega}\right)^2}\right)} \qquad (13)$$

oder, wenn

$$y^2 = 1 + \left(\frac{\Phi}{\Omega}\right)^2 \qquad (14)$$

gesetzt wird,

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{y \sin \Omega y}{y^2 - 1 + \cos \Omega y}. \qquad (15)$$

In diese letzte Gleichung wird man einige y versuchsweise einsetzen und schließlich durch Interpolation nach der Lagrangeschen Formel das richtige y beliebig genau finden. Dann ist, wenn Ω in Grad eingeführt war,

$$\varphi = \frac{\Omega^0}{360} \sqrt{y^2 - 1}. \qquad (16)$$

Gang der Messungen, Anbringung einiger Korrektionen.

Zunächst galt es, an Substanzen bekannter Kerr-Konstante, die mit Hilfe des Faraday-Effektes künstlich drehend gemacht wurden, die Richtigkeit der Gouy-Wienerschen Formeln zu erweisen. Als hierzu geeignete Substanz kommt wohl einzig und allein der Schwefelkohlenstoff in Betracht, da nur dieser gleichzeitig eine große Kerr- und Verdetsche Konstante aufweist. Besonders geeignet erscheint er auch durch sein hohes Isolationsvermögen, das störende Strömungen und Schlieren unter dem Einfluß des elektrischen Feldes nicht aufkommen läßt.

Reiner Kahlbaumscher Schwefelkohlenstoff wurde nochmals destilliert, und zwar direkt in die vorher sorgfältig mit Alkohol gereinigte Kerrzelle hinein. Eine Filtration zur Vermeidung von Staubpartikeln, wie sie andere Autoren gelegentlich vornahmen, erwies sich bei diesem Verfahren ais unnötig. Hierauf wurde die Kerrzelle in die Apparatur eingesetzt und die kompensierende Glimmerplatte G (vgl. Fig. 2) zunächst entfernt. Um die vorausgesetzte Orientierung der Kerrzelle zu erreichen (Polarisationsebene des Lichtes parallel zur elektrischen Feldrichtung), wurde erst einmal eine hohe Spannung an die Zelle gelegt (etwa 15000 Volt), und diese mit Hilfe ihres isolierenden Griffes so lange innerhalb der Magnetspule gedreht, bis trotz der eingetretenen elektrischen Doppelbrechung das Gesichtsfeld dunkel blieb. Diese Einstellung war so außerordentlich scharf durchzuführen.

Nachdem die Spannung wieder abgeschaltet worden war, wurde die Magnetspule erregt und eine passende Faradaysche Drehung hervorgerufen. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Amperemeters und eines Regulierwiderstandes auf einen runden Betrag einreguliert. Sie mußte von Zeit zu Zeit nachgestellt werden, da sich trotz der vorgesehenen Wasserkühlung der Magnet nach und nach erwärmte und die Stromstärke infolge des zunehmenden Widerstandes sank. In dem Versuchsfalle, der gleich hier angeführt sein möge, betrug sie 8,00 Amp. Die hervorgerufene Drehung wurde nun durch Nachdrehen des Analysators gemessen. Es wurden nacheinander 12 Ablesungen gemacht, wobei die Strom- und mithin die Drehrichtung abwechselnd kommutiert wurde. Die Ablesungen waren:

	Stromrichtung A.	Stromrichtung B.
	49,71°	25,30°
	49,60°	25,04°
	49,58°	25,05°
	49,58°	25,30°
	49,62°	25,00°
	49,60°	25,36°
Mittel:	49,61°	25,17°

Beobachtete Doppeldrehung 24,44°
Einfache Drehung $\omega = 12{,}22^0$.

Für die weitere Rechnung ist hier nun eine Korrektion anzubringen. Es ist nämlich zu beachten, daß für diese nur der Anteil der Drehung in Betracht kommt, der auf die Länge der Kondensatorplatten entfällt. Der beobachtete Wert der Drehung ist aber streng genommen ω = Drehung in der Luft + Drehung in den Verschlußplatten + Drehung im CS_2 außerhalb der Kondensatorplatten + ω_{red}, wobei ω_{red} den allein interessierenden reduzierten Wert der Drehung zwischen den Kondensatorplatten bezeichnet.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die ersten beiden Glieder vernachlässigt werden können. Wohl aber muß infolge der endlichen Länge der Magnetspule die Inhomogenität des Magnetfeldes berücksichtigt werden. Zu diesem Zwecke mögen entlang der Sehachse folgende Koordinaten eingeführt werden:

Anfang der Magnetspule .	0
Anfang der Kerrzelle . .	x_1
Anfang der Platten . . .	x_2
Mitte der Platten = Mitte des Magneten . . .	x_3

Dann gilt, wenn V die Verdetsche Konstante und $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke bezeichnet:

$$\omega = 2V \int_{x_1}^{x_3} \mathfrak{H}\, dx$$

und

$$\omega_{\text{red}} = 2V \int_{x_2}^{x_3} \mathfrak{H}\, dx,$$

also:

$$\omega_{\text{red}} = \omega \cdot \frac{\int_{x_2}^{x_3} \mathfrak{H}\, dx}{\int_{x_1}^{x_3} \mathfrak{H}\, dx}. \qquad (17)$$

Zur numerischen Berechnung muß $\mathfrak{H}$ als Funktion von x bekannt sein; ich benutze die hierfür in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik angegebene Formel (14. Aufl., S. 564, Formel (1)):

$$\mathfrak{H} = 2\pi n J \left[\frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} + \frac{L - x}{\sqrt{r^2 + (L-x)^2}}\right]. \qquad (18)$$

L bezeichnet hierbei die Länge der Magnetspule, also $= 2x_3$. r ist der mittlere Spulenradius. Die Durchführung der Integration ergibt nun

$$\omega_{\text{red}} = \omega \frac{\left[\sqrt{r^2 + x^2} - \sqrt{r^2 + (L-x)^2}\right]_{x_2}^{x_3}}{\left[\sqrt{r^2 + x^2} - \sqrt{r^2 + (L-x)^2}\right]_{x_1}^{x_3}}. \qquad (19)$$

Bevor wir zur Auswertung dieser Gleichung gehen können, muß erst noch eine weitere Korrektion angebracht werden, auf deren Notwendigkeit zuerst Lemoine hingewiesen hat[1]). Das elektrische Feld hat ja nicht die gleiche Länge wie die Kondensatorplatten, sondern es greift noch darüber hinaus. Diesem Umstand wird nach Lemoine Rechnung getragen dadurch, daß nicht die wahre Länge l der Platten, sondern eine wirksame Länge l^* eingeführt wird, wobei:

$$l^* = l + \frac{a}{\pi}\left(1 - \frac{a}{l} \operatorname{lognat} \frac{\pi l}{a}\right)$$

(a = Plattenabstand).

Nach Anbringung dieser Korrektion ergibt sich als wirksame Länge der Meßzelle I statt $l = 14{,}96$ cm

$$l^* = 15{,}05 \text{ cm}.$$

1) Lemoine, C. R. 122, 835—837, 1896.

Um jetzt zu einer Auswertung der Gl. (19) (s. oben) zu gelangen, seien die Koordinaten $x_1 x_2 x_3$ angegeben; unter Berücksichtigung der Lemoineschen Korrektion haben sie folgende Werte:

$$x_1 = 1{,}17 \qquad x_2 = 2{,}83 \qquad x_3 = 10{,}35$$
$$L = 20{,}7.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung (19) ein, so erhält man

$$\omega_{\text{red}} = 0{,}851\,\omega. \qquad (20)$$

In dem hier beschriebenen Versuchsfalle wird also der zwischen die Platten fallende Anteil der Drehung

$$\omega_{\text{red}} = 0{,}851 \cdot 12{,}22^0 = 10{,}40^0.$$

Um nun zu erreichen, daß auch nach Erregung des Magnetfeldes die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes parallel zur elektrischen Feldrichtung liegt (das war ja die zwecks Verwendung der Gouy-Wienerschen Formeln gemachte Voraussetzung), mußte nun die Kerrzelle um einen Betrag nachgedreht werden, der die Drehung der Polarisationsebene bis zu den Platten hin entspricht, d. h. um $\frac{\omega - \omega_{\text{red}}}{2}$. Da die Kerrzelle nicht meßbar drehbar angeordnet war, wurde diese fest gelassen und dafür beide Nicols um diesen Betrag zurückgedreht, d. h. um $0{,}91^0$.

Hierauf wurde auch noch das elektrische Feld eingeschaltet und Analysatornicol nebst Glimmerplatte unabhängig so lange gedreht, bis Verdunklung des Gesichtsfeldes eintrat. Die beobachteten Werte waren folgende:

	Nulleinstellungen 1)			
	Analysator	Glimmer	Elektrometer	
Stromrichtung A	$46{,}31^0$	$354{,}5^0$	23,4	Glimmer: $11{,}7^0$
	$46{,}22^0$	$354{,}1^0$		Analysator: $36{,}24^0$
	$46{,}20^0$	$354{,}0^0$		$G = 17{,}5^0$
				$A = 10{,}00^0$
Mittel:	$46{,}24^0$	$354{,}2^0$		
Stromrichtung B	$27{,}88^0$	$27{,}3^0$	23,4	Glimmer: $9{,}8^0$
	$28{,}05^0$	$27{,}1^0$		Analysator: $38{,}05^0$
	$27{,}93^0$	$27{,}5^0$		$G = 17{,}5^0$
				$A = 10{,}10^0$
Mittel:	$27{,}95^0$	$27{,}3^0$		

Mittel von beiden Stromrichtungen:

Analysatordrehung $A = 10{,}05^0$
Glimmerdrehung $G = 17{,}5^0$

Nach Beendigung der Meßreihe wurde zunächst die Wellenlänge des verwendeten Lichtes

1) Die Nullstellungen für beide Stromrichtungen sind nicht dieselben, da ja, wie oben erwähnt, beide Nicols und die Glimmerplatte um den Betrag $\frac{\omega - \omega_{\text{red}}}{2}$ gedreht werden mußten.

bestimmt. Dies geschah mit Hilfe eines Hilgerschen Monochromators, dessen Angaben an einigen Fraunhoferschen Linien vorher nachgeprüft bzw. korrigiert wurden. Im vorliegenden Versuchsfalle wurde ein etwa 5 $\mu\mu$ breiter Spektralbereich verwendet, dessen optischer Schwerpunkt bei $\underline{\lambda = 539\,\mu\mu}$ lag. Hierauf wurde der angezeigte Teilstrich 23,4 des Heydweillerschen Elektrometers mit dem Meßwandler nachgeeicht; das primär angeschlossene Voltmeter zeigte 79 Volt; unter Berücksichtigung des Übersetzungsverhältnisses entspricht dies einer Oberspannung von 14360 Volt = 47,9 absolute elektrostatische Einheiten.

Die Doppelbrechung τ des Glimmerblättchens wurde für $\lambda = 539$ aus der Tabelle entnommen. Tragen wir diese Werte in die Formel (9) auf S. 904 ein, so finden wir für die Drehung x, die das Azimut der Schwingungsellipse beim Durchgang durch die Kerrzelle erlitten hat

$$x = 11^0 07'.$$

Da hier nur der Betrag interessiert, der zwischen die Kondensatorplatten fällt, ist hiervon die außerhalb stattgefundene Drehung abzuziehen, diese ist $\omega - \omega_{red}$ und oben berechnet worden $= 1,82^0$.

Wirklich zwischen die Platten fällt also nur der Betrag

$$\underline{\alpha = 9^0 18'}.$$

Aus dieser und der bekannten Anfangsdrehung $\omega_{red} = 10^0 24'$ ist nach der im Abschnitt III auseinandergesetzten Methode φ und nach dem allgemeinen Kerr-Gesetz (1) Abschnitt I die Kerr-Konstante B zu berechnen. Man findet zunächst $\underline{y = 2,48}$. Dann wird

$$B = \frac{a^2}{l^* E^2}\varphi = \frac{a^2 \Omega^0}{l^* E^2\, 360}\sqrt{y^2 - 1}.$$

Schließlich erhält man

$$B = 3,58 \cdot 10^{-7} \quad (\lambda = 539, \quad t = 18^0).$$

Um den hier gefundenen Wert mit schon bekannten zu vergleichen, benutze ich den von Chaumont gefundenen, der zurzeit als der zuverlässigste gilt[1]), nämlich $B = 3,6315 \cdot 10^{-7}$ für $\lambda = 546$ und $t = 17^0$.

Die Übereinstimmung beider, fast unter denselben Bedingungen gefundenen Werte ist als sehr gut zu bezeichnen, besonders wenn man die große Zahl der Fehlerquellen dieser indirekten Meßmethode bedenkt.

Im folgenden sei das Ergebnis einer zweiten Meßreihe mitgeteilt, die sich auf die Wellenlänge

$$\underline{\lambda = 490}$$

bezieht. Die gefundenen Werte wurden aus

1) Szivessy, a. a. O., S. 260.

10 Beobachtungen vermittelt; als Resultat ergab sich

$$\underline{B = 4,25 \cdot 10^{-7}} \quad (\lambda = 490, \; t = 19^0).$$

Auch dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit den schon von anderen Autoren gemessenen. So teilt Lyon[1]) die Werte mit:

$$\left.\begin{array}{ll}\lambda = 460 & B = 4,69 \cdot 10^{-7} \\ \lambda = 497 & B = 4,10 \cdot 10^{-7}\end{array}\right\} \text{bei } 20^0.$$

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Messungsergebnisse die Richtigkeit der Anwendung der Gouy-Wienerschen Formeln auch dann bestätigen, wenn das Drehvermögen künstlich durch den Faraday-Effekt und die Doppelbrechung akzidentell durch das Kerr-Phänomen hervorgerufen ist.

Es wurde weiterhin versucht, auch am Nitrobenzol eine entsprechende Messung vorzunehmen. Dieses hat zwar eine wesentlich geringere Verdetsche Konstante als der Schwefelkohlenstoff, indes nimmt es infolge seiner überaus hohen Kerr-Konstanten, die etwa das 70fache der des Schwefelkohlenstoffes beträgt, eine Sonderstellung ein. Es trat hierbei jedoch eine eigentümliche Schwierigkeit ein. Da sich nämlich in der Literatur außerordentlich voneinander abweichende Angaben über den Wert der Kerr-Konstante des Nitrobenzols vorfinden, sollte diese zunächst einmal neu bestimmt werden. Hierbei zeigt sich nun, daß infolge eines eigenartigen „Polarisationseffektes" eine auch nur angenäherte Bestimmung mit Gleichspannung unmöglich ist. Auf diese Erscheinung soll in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden; die Versuche mit Kombination der Faradayschen Drehung wurden daher bald aufgegeben.

Versuche, die Kerr-Konstante einiger drehender Substanzen zu messen.

Nachdem so die Grundlagen für die Messung der Kerr-Konstanten optisch aktiver Körper geprüft worden waren, sollte diese bei einigen von ihnen ausgeführt werden. Die Anzahl der in Betracht kommenden Substanzen war von vornherein nur sehr gering, da die Messung einer Kerr-Konstanten — wenigstens soweit sie mit Gleichspannung erfolgt — ein gutes Isolationsvermögen voraussetzt. Bei auch nur geringer Leitfähigkeit erhitzt sich die Flüssigkeit stark oder zumindest entstehen Schlieren, die eine genaue optische Einstellung des Kompensators unmöglich machen. Es wurden deshalb nur untersucht l-Pinen, Amylbromid, Amylazetat und Kampferöl. Die Versuchsergebnisse waren ziem-

1) Lyon, Ann. d. Phys. **46**, 764, 1915.

lich negativer Art, es zeigte sich nämlich folgendes:

1. l-Pinen (natürliche Drehung innerhalb des Rohres etwa 70°). Dieses zeigt einen verschwindend kleinen Kerreffekt. Selbst bei Anlegen der größten durch die Durchschlagsfestigkeit begrenzten Spannungen (etwa 20000 Volt pro 3 mm) konnte nur eine außerordentlich geringfügige Änderung der Kompensatoreinstellung beobachtet werden, die sich einer Messung entzog. Isolationsvermögen recht gut.

2. Amylbromid. Hier betrug die natürliche Drehung innerhalb der Kerrzelle nur etwa 2°, so daß aus diesem Grunde die beschriebene Methode nicht anwendbar war. Deshalb wurde hier so vorgegangen, daß die natürliche Drehung durch eine entgegengesetzt gerichtete Faradaysche Drehung kompensiert wurde und die Kerr-Konstante mit einem Babinetschen Kompensator in bekannter Weise bestimmt wurde. Es ergaben sich in zwei Meßreihen als Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Ablesungen

für die Wellenlänge $\lambda = 537$

$$t = 17^0 \qquad \underline{B = 6{,}23 \cdot 10^{-7}}$$

und für $\lambda = 539$

$$t = 23^0 \qquad \underline{B = 6{,}03 \cdot 10^{-7}.}$$

Als Fehlerquelle kommt hierbei hauptsächlich die Unsicherheit der Spannungsmessung in Betracht, diese kann etwa zu 1 Proz. angenommen werden. Da die Spannung quadratisch in das Kerrsche Gesetz eingeht, ist der wahrscheinliche Fehler anzusetzen mit 2 Proz.

3. Amylazetat und

4. Kampferöl. Diese beiden Substanzen zeigten eine derartige Leitfähigkeit, daß eine Messung nicht möglich war. Eine rohe Schätzung ergab, daß die Kerr-Konstante des Amylazetats etwa von der Größenordnung des Schwefelkohlenstoffs ist, während die des Kampferöls außerordentlich klein zu sein scheint.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung der Konstanten der elektrooptischen Doppelbrechung optisch aktiver Substanzen setzt im allgemeinen die Gültigkeit der Gouy-Wienerschen Formeln auch für den Fall voraus, daß die Doppelbrechung akzidentell durch ein elektrisches Feld erzeugt wird. Durch Messungen am Schwefelkohlenstoff, dem durch ein Magnetfeld gleichzeitig eine künstliche Drehung erteilt wird (Faraday-Effekt), wird die Zulässigkeit dieser Voraussetzung erwiesen.

2. Bei einigen Substanzen (z. B. beim Amylbromid) gelingt es, die vorhandene natürliche Drehung durch eine superponierte Faraday-Drehung zu kompensieren und dann die Kerr-Konstante auf dem gewöhnlichen Weg zu bestimmen.

(Eingegangen 29. Oktober 1925.)

Zur heterochromatischen Photometrie.

(Zweite Mitteilung.)

Von Clemens Schaefer.

1. In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich geprüft, inwieweit heterochromatische Helligkeitsmessungen mit dem Glanschen und mit dem Flimmer-Photometer der sogenannten „Schrödingerschen Bedingung" gehorchen. Der Gedankengang war dabei folgender: Man schaltet zwischen die beiden zu photometrierenden verschiedenfarbigen Pigmente hinreichend viele Zwischenstufen ein, deren Farbtöne nur wenig voneinander abweichen, damit beim Photometrieren die Verschiedenheit des Farbeindrucks möglichst zurückgedrängt wird, und stellt auf „größte Ähnlichkeit" der Pigmente ein: man kommt so zu einem Zahlenwert für die Helligkeit des Endpigments, bezogen auf die Helligkeit des Ausgangspigments. Diese Zahl aber kann nur dann als die (relative) Helligkeit des Endpigments bezeichnet werden, wenn das Ergebnis unabhängig „vom Wege" ist, d. h. unabhängig von der Zahl und der speziellen Wahl der zwischengeschalteten Pigmente. Daß dies wirklich der Fall ist, wurde in der früheren Arbeit gezeigt; als Pigmente dienten dabei diejenigen des sogenannten Ostwaldschen Farbatlasses; es wurden Farbzykel, von oo angefangen, durchgemessen und man kam innerhalb der Fehlergrenzen zum Ausgangswerte zurück. Übrigens hatte derartige Messungen mit dem Glanschen Photometer bereits Kohlrausch[2]) gelegentlich seiner eindringenden Untersuchungen zur Ostwaldschen Farbentheorie angestellt mit demselben Ergebnis, und meine erste Mitteilung bezweckte nur eine Ausdehnung und nochmalige Prüfung dieser Frage.

Kürzlich hat nun Herr Thaddäus Oryng[3]) in einer — auch im übrigen verfehlten — Arbeit[4]) sich mit folgenden Worten gegen diese Methode gewendet: „Auch die Exnersche Methode der kleinen Stufen schafft die bei der Helligkeitsvergleichung ungleichfarbiger Gegen-

1) Cl. Schaefer, Physik. Zeitschr. **26**, 58, 1925.
2) K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Farbentheorie. Physik. Zeitschr. **21**, I, S. 396; II, S. 423; III, S. 473, 1920. Im folgenden einfach als I, II oder III zitiert.
3) Th. Oryng, Physik. Zeitschr. **26**, 185, 1925.
4) Man vgl. die vernichtende Kritik von E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. **26**, 349, 1925.

stände obwaltende Unsicherheit nicht weg; ein beträchtlicher Fehler beim Vergleich von zwei stark differierenden farbigen Flächen wird durch mehrere kleinere an äußerst wenig differierenden ersetzt". Demgegenüber ist zu bemerken, daß im Limes, d. h. bei Einschaltung unendlich vieler unendlich kleiner Zwischenstufen die Methode offenbar exakt richtig wird; nur technisch-experimentelle Gründe veranlassen uns natürlich, endlich viele Zwischenstufen einzuschalten. Die Oryngsche Kritik richtet sich im Grunde also gegen jede infinitesimale Betrachtung, und eine Widerlegung ist daher wohl überflüssig.

2. Zu meiner ersten Mitteilung möchte ich zunächst noch eine nachträgliche Ergänzung bringen. Im allgemeinen wurde, vom Plättchen oo angefangen, ein Farbkreis ganz durchmessen. Aber natürlich muß es nach dem Grundgedanken der Methode auch zulässig sein, Zwischenstufen aus anderen Farbkreisen einzuschalten. Diese Modifikation durch Hinzunahme von Stufen aus mehreren Farbkreisen ist vom experimentellen Standpunkt zur allseitigen Prüfung der Gültigkeit der Schrödingerschen Bedingung sogar erforderlich. Nun ist in Fig. 8 der ersten Mitteilung und Tabelle III derselben eine Meßreihe am Farbkreis *pa* wiedergegeben, die dieses Erfordernis erfüllt. Denn der Farbkreis *pa* des Ostwaldschen Farbatlasses ist nicht vollständig, es fehlen in ihm die Purpurfarben, die violetten, blauen und blaugrünen Pigmente mit den Farbtonzahlen 38—88. Dafür wurden Farbplättchen aus dem Farbkreis *nc* eingeschaltet; sie sind in Tabelle III der ersten Mitteilung durch Einklammern, in der dortigen Fig. 8 durch Strichelung kenntlich gemacht. Der hier in Betracht kommende Teil der alten Tabelle III möge hier noch einmal wiederholt werden (Tabelle I), damit man sich überzeugt, daß auch hier die Schrödingersche Bedingung vollkommen erfüllt ist.

Tabelle I.

Farbkreis *pa*.

Farbtonstufe	Relative Helligkeit
00	100
00—08	90
08—17	85,2
17—25	79,2
25—33	58,4
(33—42)	(39,8)
(42—50)	(28,9)
(50—58)	(36,8)
(58—67)	(42,1)
(67—75)	(42,2)
(75—83)	(45,5)
83—92	71,8
92—100	103,1
	Gesamtfehler: + 3,1 Proz.

3. In der vorliegenden Mitteilung beabsichtige ich einerseits Erweiterungen der Ergebnisse nach bestimmter Richtung, andererseits gewisse allgemeine Überlegungen über Helligkeitsbestimmung von Pigmenten mitzuteilen.

Es ist bereits von Kohlrausch[1]) darauf hingewiesen worden, daß man die Einschaltung von Zwischenstufen noch in anderer Weise bewirken kann, als es in der ersten Mitteilung geschehen ist.

Wenn man zum Beispiel in einem bestimmten Farbkreise das Pigment 25 mit dem Pigment 75 vergleichen soll, so kann man, unter Beibehaltung des Farbtons 25 zu weniger gesättigten, immer weißlicheren Farbkreisen übergehen, bis man reines Weiß erhält, und kann dann vom Weiß im Farbton 75 zu immer gesättigteren Farbkreisen übergehen, bis man das gewünschte Endpigment 75 im Ausgangsfarbkreise erreicht hat. Die auf diese Weise für die relative Helligkeit des Farbpigments 75 gegen 25 erhaltene Zahl sollte natürlich identisch sein mit derjenigen, die man nach der ersten Methode erhält, bei der man bei (annähernd) konstanter Sättigung in demselben Farbkreise vom Anfangs- zum Endpigment übergeht.

Ob dies zutrifft, kann man in folgender Weise prüfen:

Wenn die relative Helligkeit der Farbplättchen eines Farbkreises (bezogen z. B. auf das Pigment 00, wie in der ersten Mitteilung) festgestellt ist, so kann man die Helligkeit des Farbplättchens 00 mit reinem Weiß, dem man die Helligkeit 1 oder 100 gibt, vergleichen, indem man in der oben geschilderten Weise sich bei konstantem Farbton 00 durch die weißlicheren Abkömmlinge zu reinem Weiß durchmißt. Damit ist dann die „absolute" Helligkeit des Farbplättchens 00 festgelegt und damit, da die relativen Helligkeiten des Farbkreises aus der ersten Mitteilung bekannt sind, auch die absolute Helligkeit des ganzen Farbkreises. Wenn man nun die Probe aufs Exempel machen will, so kann man von jedem der jetzt in seiner absoluten Helligkeit fixierten Farbplättchen des Farbkreises sich nach Weiß durchmessen und muß dann jedesmal den gleichen Endwert 1 (bzw. 100) dafür erhalten. Ist dies der Fall, so ist auch bei diesen Messungen zweiter Art die Schrödingersche Bedingung erfüllt; diese Messungen selbst sind dann also denen erster Art gleichwertig.

Die Messungen wurden vorgenommen mit dem Farbkreis *ia*, dessen relative Helligkeiten schon in der ersten Mitteilung angegeben sind (wieder abgedruckt in der zweiten Kolumne der

1) Kohlrausch, II, S. 424.

folgenden Tabelle II). Es wurde nun das Farbplättchen 00 des Farbkreises *ia* gegen Weiß photometriert unter sukzessiver Zwischenschaltung der Plättchen 00 von *ga*, *ea*, *da*, *ba*, und es wurde, wenn Weiß = 100 gesetzt war, für *ia* 00 gefunden 73,2, was in der ersten Zeile der dritten Kolumne von Tabelle II (eingeklammert) eingetragen ist. Dann ergeben sich durch Multiplikation der relativen Helligkeiten von *ia* (d. h. der Zahlen der zweiten Kolumne) mit dem Werte 0,732 die absoluten Helligkeiten von *ia*, die demgemäß in der dritten Kolumne zu finden sind. Jetzt wurde von jedem der Plättchen 08 bis 92 von *ia* durch Zwischenschaltung der jeweilig gleichfarbigen von *ga*, *ea*, *da* und *ba* bis zum Weiß durchgemessen; es mußte dann bei Gültigkeit der Schrödingerschen Bedingung allemal für Weiß der Wert 100 ergeben. In Wirklichkeit schwanken die Werte ein wenig um 100, wie die vierte Kolumne zeigt, der mittlere Fehler von — 0,3 Proz. liegt aber völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Es ergibt sich also auch hier die Gültigkeit der Schrödingerschen Bedingung. Übrigens waren diese Messungen zweiter Art schwieriger auszuführen als die erster Art.

Tabelle II.

Farbkreis *ia*.

Farbton	relative Helligkeit *ia* 00 = 100	absolute Helligkeit Weiß = 100	Weiß gemessen	absolute Helligkeit berechnet
00	100	(73,2)	(100)	(73,2)
08	94,7	69,3	99	70,0
17	77,5	56,7	96,6	58,7
25	76,1	55,6	97,7	56,9
33	59,0	43,2	97,3	44,4
42	34,9	25,5	101,3	25,2
50	32,2	23,6	100,3	23,5
58	40,1	29,3	103,3	28,3
67	51,3	38,0	105,8	36,6
75	50,5	36,9	101,8	36,2
83	54,2	39,6	97,7	40,6
92	83,2	60,8	97,9	62,2
100	100	73,2	(100)	(75,2)
			Mittel = 99,7	

Man kann die gute Erfüllung der Schrödingerschen Bedingung auch noch dadurch zeigen, daß man sämtliche Weißwerte = 100 setzt und dann rückwärts die absoluten Helligkeiten von *ia* berechnet. Die Zahlen sind in der fünften Kolumne der Tabelle II zu finden und man erkennt die sehr nahe Übereinstimmung mit Kolumne 3. In Fig. 1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die ausgezogene Kurve gibt die Resultate nach der Messung erster Art (Kolumne 3 der Tabelle), die gestrichelte die Messung zweiter Art (Kolumne 5). Die oben an der Figur eingetragenen Kreuze entsprechen Kolumne 4; sie zeigen die geringe Schwankung des Weiß um den Wert 100.

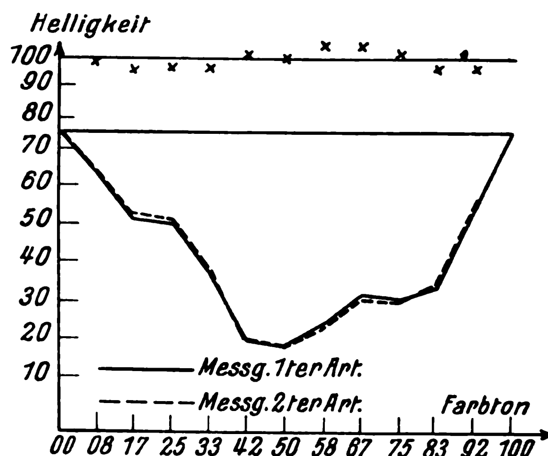


Fig. 1.

Im Anschluß daran mögen noch in Tabelle III die Resultate der absoluten Helligkeitsmessungen des Farbplättchens 00 von 18 Farbkreisen, die durchgemessen wurden, mitgeteilt werden; die Anordnung ist ohne weiteres verständlich.

Tabelle III.

Farbton 00.

Farbkreis	absolute Helligkeit
ba	75,4
da	78,8
da	76,3
ga	79,0
ia	73,2
la	64,2
pa	74,2
dc	59,2
ec	58,2
fc	54,1
gc	61,2
hc	55,7
ic	57,7
kc	54,4
lc	51,8
mc	53,3
nc	41,4
pn	8,4

4. Noch auf eine andere Weise kann man die (absoluten und relativen) Helligkeiten von Pigmenten bestimmen, nämlich wenn man die Remissionsfunktion des Pigmentes und außerdem die „Helligkeitsverteilung" im Sonnenspektrum kennt, das ja als „Weiß" definiert ist. Man sieht dies leicht folgendermaßen ein:

In Fig. 2 ist nach den Messungen von A. König[1]) die Helligkeitsverteilung für das Normalspektrum der Sonne als Funktion der Wellenlänge in willkürlichen Einheiten aufgetragen: dieselbe Helligkeitsverteilung hat natürlich auch das von Sonnenlicht beleuchtete „weiße" Pigment, da ja seine Albedo überall = 1 ist. Die Gesamthelligkeit des weißen Pigments in willkürlichen Einheiten erhält man, indem man den Flächeinhalt bestimmt, der von der Königschen Kurve und Abszissenachse begrenzt wird; wir können ihn etwa, um mit dem Vorhergehenden in Übereinstimmung zu bleiben, = 100 setzen. Ein beliebiges gefärbtes Pigment (z. B. 35 von *nc*) hat nun aus dem Grunde eine kleinere Helligkeit, weil seine Albedo (Remission) überall kleiner

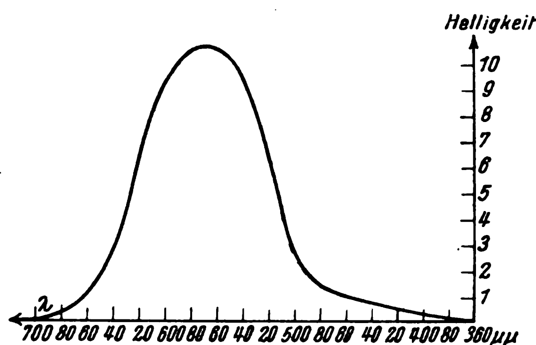


Fig. 2.

als 1 und überdies eine Funktion der Wellenlänge ist, weswegen man die Gesamtheit seiner Albeden als seine „Remissionsfunktion" bezeichnet. Reduziert man nun jede Ordinate der Königschen Kurve, indem man sie mit der zugehörigen Albedo des Pigments multipliziert, so erhält man eine Kurve, die ganz innerhalb der Königschen liegt und natürlich im einzelnen einen ganz anderen Verlauf haben kann: sie gibt die Helligkeitsverteilung im Spektrum des Pigments an, das von Sonnenlicht beleuchtet ist. Der Flächeninhalt, der von dieser Kurve und der Abszissenachse begrenzt wird, ist die Gesamthelligkeit des Pigments, bezogen auf Weiß = 100, d. h. gerade das, was wir in der ersten und in dieser Mitteilung bestimmt haben.

Es fragt sich natürlich, ob die so aus der Helligkeitsverteilung der Sonne errechneten Helligkeiten mit den von uns gemessenen übereinstimmen; es erschien aus mehr als einem Grunde wichtig, diese Probe zu machen.

Die Remissionskurven der Farbkreise *nc*, *pa* und *ia* hat Kohlrausch[2]) bestimmt; Herr Gibsone hat sie in meinem Institut für *nc* nochmals gemessen und in vollkommener Übereinstimmung mit Kohlrausch gefunden. Für diese drei Farbkreise ist der Vergleich in den folgenden Tabellen IV und V, sowie in den Fig. 3, 4 u. 5 durchgeführt.

Tabelle IV.

Farbkreis *nc*.

Farbton	Helligkeit berechnet	Helligkeit berechnet	
		Messung 2 von Gibsone	Messung 3 von Gibsone
00	100	(100)	(100)
08	94,0	98,8	97,9
17	77,5	76,8	68,5
25	66,2	70,6	61,3
33	57,8	58,5	52,1
42	40,1	36,9	31,0
50	29,4	27,1	22,7
58	38,6	40,3	33,5
67	45,6	46,9	41,8
75	40,7	44,4	39,6
83	41,2	47,3	42,4
92	65,8	73,6	17,0
100	100,0	100,4	100,3

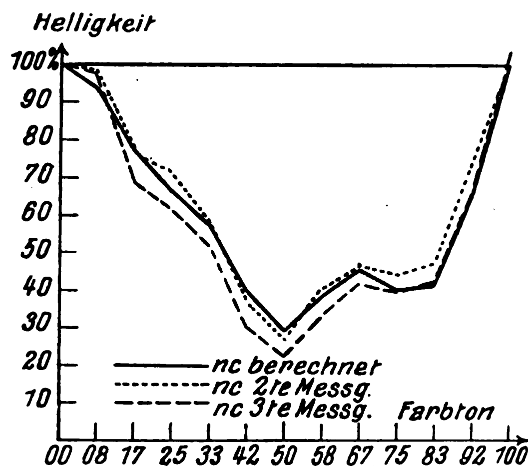


Fig. 3.

In Tabelle IV und Fig. 3 sind die berechneten Werte mit zwei verschiedenen Meßreihen verglichen, die in der ersten Mitteilung als Messung 2 und 3 von Gibsone bezeichnet worden sind. Die Übereinstimmung ist überraschend gut. Vielfach fällt die berechnete Helligkeit zwischen die gemessenen Werte. Für die absolute Helligkeit von *nc* 00 ergab sich aus der Rechnung 59,5, während die Beobachtung gemäß Tabelle III den Wert 51,4 liefert; der berechnete Wert hat jedenfalls die richtige Größenordnung.

Auch bei *pa* und *ia* erkennt man die recht gute Übereinstimmung; auch die absoluten Helligkeiten stimmen so weit überein, als man er-

1) A. König, Helmholtz-Festschrift 1921.
2) Kohlrausch, I, S. 396ff.

warten kann. Das Resultat zeigt einmal die Richtigkeit der photometrischen Messungen, dann

Tabelle V.

Farbton	Farbkreis *pa* Helligkeit berechnet	Farbkreis *pa* Helligkeit beobachtet	Farbkreis *ia* Helligkeit berechnet	Farbkreis *ia* Helligkeit beobachtet
00	100	100	100	100
08	84,8	86,0	93,7	94,7
17	69,9	74,4	81,0	77,5
25	51,0	59,5	82,2	76,1
33	34,0	35,5	64,2	59,0
42	im Atlas nicht vorhanden	—	38,1	34,9
50		—	31,2	32,2
58		—	40,3	40,1
67		—	56,0	57,3
75		—	50,8	50,8
83		—	56,3	54,2
92	72,4	69,4	84,2	83,2
100	(100)	(100,1)	(100)	101,5
absolute Helligkeit von *pa* 00 = 68,3 berechnet, 74,2 beobachtet			absolute Helligkeit von *ia* 00 = 70,8 berechnet, 73,2 beobachtet	

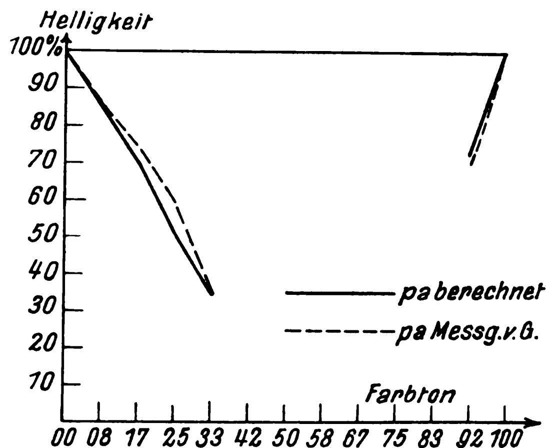


Fig. 4.

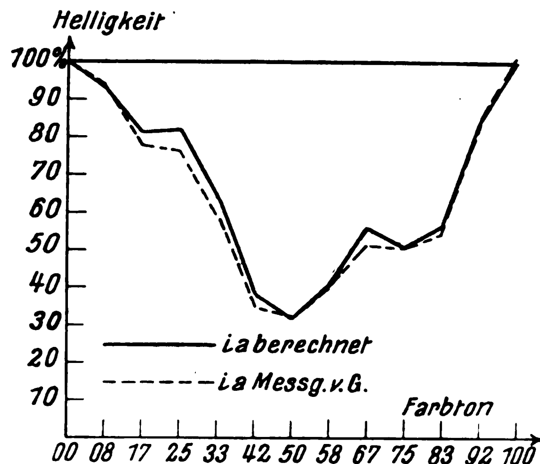


Fig. 5.

aber auch die Güte der Königschen, die selbst heute noch kaum übertroffen sind. Beide Ergebnisse stützen sich gegenseitig auf das beste.

Eine Bemerkung mag hier noch Platz finden: es ergibt sich aus der obigen Darlegung, daß man überhaupt nur eine einzige heterochromatische Helligkeitsmessung zu haben braucht, nämlich die Helligkeitsverteilung im Normalspektrum der Sonne; kennt man außerdem die Remissionsfunktion der Pigmente, d. h. objektives, vom Auge unabhängiges Material, so ist ihre Helligkeit damit sofort mitbestimmt.

5. Den Schluß dieser Notiz möge eine Bemerkung bilden, die zwar fast trivial ist, aber meines Wissens doch noch nicht gemacht worden ist. Sie betrifft die eigentümliche Gestalt der Kurven, die die Helligkeit in einem Farbkreise als Funktion der Farbtonziffern darstellen. Man vergleiche z. B. die sämtlichen Figuren der ersten Mitteilung oder auch nur Fig. 3 bis Fig. 5 dieser Arbeit. Die relativen Helligkeiten fallen von 00 an bis etwa zum Farbton 50 und steigen gegen den Farbton 100 (gleich 00) wieder zum Ausgangswerte an. Man erkennt daraus, das Gelb, Orange, Gelbgrün relativ helle, dagegen Blaugrün, Blau, Violett und Purpur relativ dunkle Farben sind. Das ist nun leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die Helligkeit jedes Pigmentes hervorgeht aus der Reduktion der Königschen Kurve (Fig. 2) mit der Remissionsfunktion dieses Pigmentes; je größer die von der Kurve und der Abszissenachse umschlossene Fläche ist, desto größer die Helligkeit dieses Pigmentes. Da nun die Königschen Kurven der spektralen Helligkeitsverteilung der Sonne ihr Maximum bei etwa 570 $\mu\mu$, d. h. im Gelbgrün besitzt, so werden solche Pigmente große Flächen liefern, deren Remissionsfunktionen ihr Maximum gleichfalls in dieser Spektralgegend, etwa zwischen 620 $\mu\mu$ und 520 $\mu\mu$ haben. Alle Pigmente dagegen, die in dieser Spektralgegend kleine Remissionsvermögen besitzen, können keine beträchtlichen Helligkeitsflächen liefern. Pigmente nun von der Beschaffenheit, daß ihre Remissionsvermögen ihre größten Werte zwischen 520 $\mu\mu$ und 620 $\mu\mu$ haben, können nur solche sein, die gelbgrün bis orange gefärbt sind, wie es auch beobachtet wird; die andern Pigmente müssen relativ dunkel sein. Die eigentümliche Helligkeitsverteilung der Pigmente im Farbkreise kommt also durch die Gestalt der Helligkeitsverteilungskurve im Sonnenlichte zustande. Da diese Kurve durch Reduktion der Energieverteilungskurve der Sonne mit der „Helligkeitsempfindlichkeitskurve" des Auges (der Zäpfchen) zustande kommt, hat man zwei Ursachen, die die eigentümliche Helligkeitsverteilung der Pigmente im Farbkreise hervor-

bringen: eine „objektive“, nämlich die Strahlungseigenschaften der Sonne, eine „subjektive“, nämlich die Helligkeitsempfindlichkeit der Zäpfchen. Würde die Sonne z. B. eine Temperatur von 8000° C besitzen, so würden wir auch dieses Licht aller Wahrscheinlichkeit nach als „weiß“ bezeichnen, aber die relativen Helligkeiten der Pigmentfarben wären total andere.

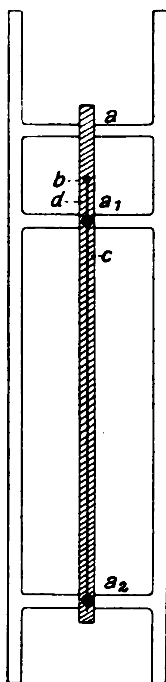
Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im Oktober 1925.

(Eingegangen 2. November 1925.)

Über ein einfaches und sicheres Verfahren zur Abätzung dünnster Wollastondrähte.

Von Rud. Suhrmann und Klaus Clusius.

Die Abätzung von Wollastondrähten wird im allgemeinen mittels verdünnter Salpetersäure vorgenommen, bei deren Anwendung sehr dünne Drähte (Durchmesser < 0,01 mm) häufig zerreißen



und unter dem Mikroskop eine ungleichmäßige Oberfläche aufweisen. Der Prozeß nimmt außerdem sehr lange Zeit in Anspruch, da die Zerreißgefahr bei Verwendung konzentrierter Säure zu groß ist. Läßt man das Silber zur Beschleunigung elektrolytisch in Lösung gehen, indem man den Wollastondraht als Anode und einen Platindraht als Kathode schaltet, so bildet der sich entwickelnde Sauerstoff eine weitere Gefahr für den abzuätzenden Draht.

Das im folgenden geschilderte Verfahren gestattet nicht nur, den Draht innerhalb einer Stunde gleichmäßig abzuätzen, sondern schließt auch jede Zerreißgefahr selbst bei Drähten von 0,002 mm nahezu vollständig aus. Man benutzt hierbei den Wollastondraht als Elektrode eines Elementes, dessen andere Elektrode eine schmale Platinfolie (etwa von 0,01 mm Dicke und 2 mm Breite) und dessen Flüssigkeit Cyankaliumlösung ist; das Element ist in sich kurz geschlossen. Unter der Einwirkung des wenigen in der Lösung befindlichen oder an der Platinfolie okkludierten Sauerstoffs, der als Depolarisator wirkt, geht dann das Silber als $Ag(CN)_2'$ in Lösung.

Die Anordnung erfolgt am besten nach der in der Figur skizzierten Weise. Man schmilzt die Platinfolie an drei Stellen, a, a_1, a_2 an einen Glasrahmen an und bringt auf a_1 und a_2 etwas Schellack. Darauf reinigt man den abzuätzenden Draht mit einem chloroformdurchtränkten Wattebausch und spannt ihn parallel der Folie im Abstande von 2 bis 3 mm aus, indem man ihn bei b mit einem kleinen Flämmchen anschweißt und in den Schellack bei a_1 und a_2 einbettet. Den oberen Teil des Drahtes überzieht man bis c mit einer Schutzschicht, z. B. etwas Picein, und taucht ihn bis d in die Cyankaliumlösung (5—10 Proz.), so daß sich also auch die Ansatzstelle der Schutzschicht in der Lösung befindet; hierdurch vermeidet man, daß der Angriff an der Stelle, wo der Luftsauerstoff hinzutreten kann, zu heftig erfolgt. Das Abätzen geht dann ohne jede Gasentwicklung vollkommen gleichmäßig vor sich.

Breslau, Physik.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule, 27. Oktober 1925.

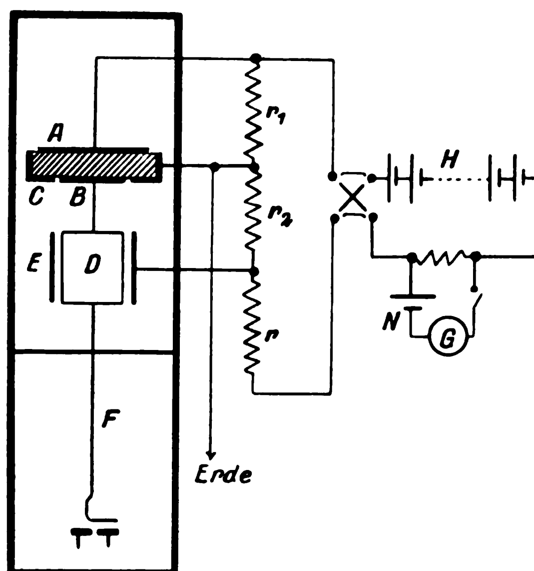
(Eingegangen 29. Oktober 1925.)

Die Bestimmung von sehr kleinen Leitfähigkeiten mit dem Vakuumelektrometer.

Von G. Hoffmann.

Versucht man die Leitfähigkeit von sehr gut isolierenden Stoffen (z. B. Schwefel, Bernstein) zu bestimmen, so sieht man sich vor allem zwei störenden Einflüssen gegenüber. Die Anordnung sei etwa so getroffen, daß eine flache Scheibe (vgl. den oberen Teil der Figur) aus dem zu prüfenden Material mit drei Elektroden versehen ist: A Spannungselektrode, B Zuführung zum Elektrometer, C geerdeter Schutzring. Beim Anlegen von Spannung an A erhält B zunächst die Influenzladung, dann ladet sich B weiter auf (dielektrische Nachwirkung und Leitung)

mit langsam fallender Intensität. Der Endvorgang dieses Ladungsprozesses, die gleichmäßige Weiterladung von B entsprechend einem wahren Leitungsstrom durch das Dielektrikum ist aber deswegen schwer zu beobachten, weil der auftretende Strom, im Laufe der Zeit abnehmend, schließlich von derselben Größenordnung wird wie die Ströme durch die umgebende Luft in den Verbindungsleitungen und im Elektrometer. Zu dieser ersten Schwierigkeit tritt die zweite, daß die Spannung bei A von einigen hundert Volt sehr konstant gehalten



werden muß, weil schon kleine Spannungsänderungen, etwa durch Temperatureinflüsse bedingt, durch Influenz auf B Ladungsänderungen ebenfalls von der gleichen Größenordnung wie die zu beobachtenden Effekte bewirken.

Von der ersten Störung kann man sich nur dadurch befreien, daß die ganze Anordnung ins Vakuum gebracht wird; die zweite läßt sich durch eine Kompensationsschaltung überwinden.

Die wesentlichen Teile der Versuchsanordnung der vorgeschlagenen Methode sind aus der Figur ersichtlich. Der ganze stark umrahmte Teil befindet sich in einem guten Vakuum. Dem Kondensator AB mit dem zu untersuchenden Dielektrikum ist der Zylinder-(Vakuum-)Kondensator ED gegengeschaltet. Beiden Kondensatoren wird durch Einschalten des Stromes der Batterie H über den Regulierwiderstand r gleichzeitig Spannung zugeführt im Verhältnis der passend abgeglichenen Widerstände r_1 und r_2, so daß das Elektrometer F nur mit einer möglichst geringen Differenzladung belastet wird. Die Schaltung entspricht also einer bekannten Anordnung zur Vergleichung von Kapazitäten.

Diese Spannung aber bleibt nun minuten- oder stundenlang liegen. Besitzt das Dielektrikum Nachwirkung oder Leitung, so zeigt sich dies an der Bewegung des Elektrometers. Eine absolute Konstanz der Batterie wird nicht vorausgesetzt, bei genauen Messungen kann man aber durch Nebenschaltung von Normalelement (N) und Galvanometer (G) die Methode verfeinern. Eine Leitfähigkeit wird angezeigt, wenn nach Abschalten der Spannung und Zurückbildung der dielektrischen Erregung ein Dauerausschlag des Elektrometers übrig bleibt.

Wesentlich für die Methode ist die Benutzung des Vakuum-Elektrometers[1]), mit dem sich Ladungssummierungen über sehr lange Zeiten (Tage) ausführen lassen. Mit der Ausarbeitung der Methode ist Herr H. Neumann beschäftigt und wird in einer demnächst erscheinenden Königsberger Dissertation über die Einzelheiten berichten.

Die von Nachwirkungserscheinungen abgetrennten Leitfähigkeiten ergeben sich teilweise erheblich kleiner als es den Literaturangaben entspricht. Nach mündlicher Mitteilung von Herrn Neumann wurde für die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur einer Bernsteinprobe ein außerordentlich niedriger Wert von der Größenordnung 10^{-20} Ohm^{-1} cm^{-1} festgestellt, während sich für verschiedene Schwefelproben Werte zwischen 10^{-18} und 10^{-19} Ohm^{-1} cm^{-1} ergaben.

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **13**, 480 u. 1029, 1912; Ann. d. Phys. **42**, 1196, 1913 u. **52**, 665, 1917.

Königsberg, Institut für Experimentalphysik.

(Eingegangen 7. November 1925.)

Die magnetischen Eigenschaften von Eisen-Einkristallen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Walther Gerlach.

Im Jahre 1921 wurde in dieser Zeitschrift[1]) mitgeteilt, daß sowohl die Größe des Hysteresisverlustes als auch die Stärke des Barkhauseneffektes[2]) von der Kristallstruktur der Probe derartig abhängig ist, daß beide mit wachsender Größe der Kristallite abnehmen. Die Größe der Kristallite bei den damals benutzten Eisen-Silicium-Blechen lag zwischen einigen mm³ und weniger als 0,1 mm³. Auch wurden damals schon Messungen an einem einheitlichen Kristallstück

1) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **22**, 568, 1921.
2) H. Barkhausen, Physik. Zeitschr. **20**, 401, 1919.

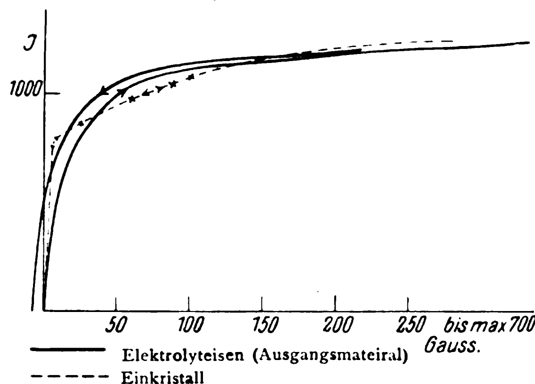
von Eisen-Silicium gemacht. Es gelang dann vor etwa einem Jahre aus Elektrolyteisen Einkristalle größeren Ausmaßes herzustellen, die sehr interessante magnetische Eigenschaften haben. Für Unterstützung bei der Herstellung der Kristalle danke ich auch an dieser Stelle herzlich Herrn J. Czochralski in Frankfurt a. M.

In Anschluß an die Mitteilung von O. v. Auwers[1]) soll im folgenden kurz ein Ergebnis der bisherigen Versuche mitgeteilt werden. Es wurden die Magnetisierungskurven aufgenommen

I. von gezogenem Elektrolyteisen,
II. von ganz grob kristallinem Elektrolyteisen,
III. von Einkristallen von Elektrolyteisen.

Sämtliche Proben waren langgestreckte runde Stäbe von 8—13 cm Länge und 0,3 bis 0,5 cm Dicke. Von jeder Probe wurden verschiedene Formen untersucht. Es ergab sich, daß die Proben II wesentlich geringere Hystereseverluste hatten als das Ausgangsmaterial, schwankend von Probe zu Probe.

Die Einkristalle (Proben III) zeigten nur noch einen ganz kleinen Bruchteil von Hysterese und Remanenz. Die Figur zeigt die Magnetisierungsschleife für das Ausgangsmaterial (ausgezogene Kurve[2])) und für einen Einkristall (gestrichelte Kurve): Letzterer hatte eine nicht mehr nachweisbare Remanenz. Auf- und absteigender Ast fallen bis 500 mm Magnetometerausschlag bei Sättigung bis auf 0,5 mm zusammen. Durch ein besonderes Meßverfahren wurde ermittelt, daß die Remanenz eines Einkristalls nur noch 8 Proz. von der des Ausgangsmaterials war, nämlich $\mathfrak{B} = 480$.



Auch die Form der $\mathfrak{J}$, $\mathfrak{H}$-Kurve ist wesentlich verändert, indem bei schwachen Feldern die Kurve wesentlich steiler ansteigt, und dann einen scharfen Knick erleidet.

Über weitere Eigenschaften wird berichtet werden.

Tübingen, Physikalisches Institut, 26. November 1925.

(Eingegangen 30. November 1925.)

1) O. v. Auwers, Physik. Zeitschr. **26**, 699, 1925.
2) Es ist nur die jungfräuliche Kurve sowie der absteigende Ast der Hystereseschleife eingezeichnet.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES III. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN DANZIG VOM 10.—16. SEPTEMBER 1925.

W. Steubing (Aachen), Neue Untersuchungen im elektrischen Feld.

Die Versuche wurden mit dem Ziele unternommen, Unterlagen dafür zu gewinnen, ob es einen dem Zeemaneffekt analogen Starkeffekt an Bandenspektren gibt.

Es hat lange gedauert, bis man den ersteren am Bandenspektrum und nur in geringem Betrage hat nachweisen können. Was den Starkeffekt angeht, so liegen hier bisher noch sehr wenige Beobachtungen vor: außer den ersten Mitteilungen von Stark und seinen Schülern, die sich auf kurze Angaben über das Viellinienspektrum von Wasserstoff und die negativen Stickstoffbanden beschränken, ist kein Material zur Entscheidung dieser Frage beigebracht worden. Es bedarf keines Hinweises, daß es für die Kenntnis der Bandenspektra überhaupt sehr wichtig ist, dafür sichere Unterlagen zu schaffen. Eigene Untersuchungen (gemeinsam mit Herrn Dr. Kirschbaum), über die ich vor drei Jahren in Leipzig berichtete[1]), mit der Absicht, durch technische Verbesserungen genauere Resultate an den negativen Stickstoffbanden zu erzielen, hatten nur den Erfolg, daß wir Änderungen besonders in der Intensitätsverteilung in den Banden feststellen konnten, die sich aber quantitativ nicht verwerten ließen. Auf Grund der damaligen Arbeit möchte ich aber behaupten, daß alle derartigen Beobachtungen für Bandenspektra soweit bedenklich sind, als nicht bei der Untersuchung oder unabhängig davon sichergestellt wird, daß etwa beobachtete Effekte „reine" Starkeffekte sind. Mit anderen Worten: es ist sorgfältig zu prüfen,

1) Diese Zeitschrift **23**, 427, 1922.

ob Änderungen nicht auf sekundäre Einflüsse des elektrischen Feldes zurückzuführen sind. Speziell die damals untersuchten Stickstoffbanden sind hier besonders ungeeignet, weil anderweitige Untersuchungen gezeigt haben, daß sowohl die Temperatur wie die Anregungsbedingungen, ja sogar der Zusatz von Edelgasen grundlegende Änderungen in Struktur und Intensitätsverteilung der Banden hervorruft. Darum kann eine Methode, die die Anregungsbedingungen unkontrollierbar ändert, ebensowenig Verwendung finden wie eine solche, die

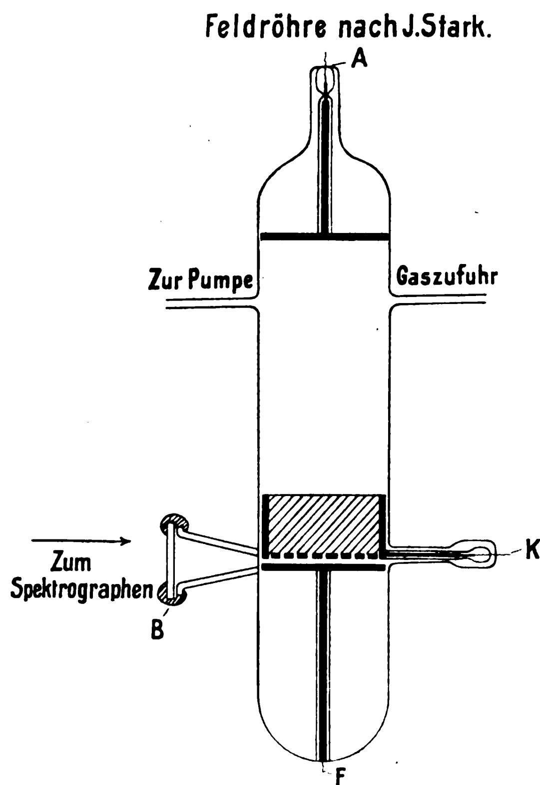


Fig. 1.

qualitative Änderungen entsprechend der Methode der ersten Kathodenschicht zeigt. Mein Bestreben ging darum zunächst dahin, eine Methode zu schaffen, die in Anlehnung an die Methode Starks quantitativ regulierbare Felder liefert und gleichzeitig eine Kontrolle der Sekundäreinflüsse erlaubt. Es sei kurz dazu die Starksche Methode, die allein bisher meßbare Ergebnisse geliefert hat, an der Hand der Figur erläutert.

In Fig. 1 bedeuten *A* die Anode der Kanalstrahlenröhre, *K* die Siebkathode und *F* die Feldelektrode, die je nachdem positiv oder negativ aufgeladen wird. Die Feldelektrode befindet sich in 1 bis 2 mm Abstand unterhalb der Kathode und die Spektralaufnahmen werden durch das seitliche Ansatzfenster *B* gewonnen. Ist der Gasdruck in der Röhre soweit erniedrigt, daß der Kathodendunkelraum mehrere Zentimeter beträgt, so kann die Spannung an die Feldelektrode angeschaltet werden, ohne daß selbständige Entladung zwischen der normal stets an Erde liegenden Kathode und der isolierten Feldplatte einsetzen kann, und die Kanalstrahlen, die durch die Löcher in den Zwischenraum zwischen beiden Platten gelangen, kommen in ein Spannungsfeld genau definierter und meßbarer Größe.

Aber wie ohne weiteres klar ist, durch die Strom- und Spannungsmesser nachweisbar und mit dem Auge zu erkennen ist, ändert das Anlegen der Feldspannung je nach dem Vorzeichen die Entladung in der Kanalstrahlenröhre: Liegt an der Feldelektrode eine negative Feldspannung (gleich Beschleunigung der normalen Kanalstrahlen, so verkürzt sich der Kathodendunkelraum und entsprechend umgekehrt bei positiver Ladung. Es ist zweifellos, daß die schon von J. Stark festgestellten Intensitäts- und Polarisationsänderungen am Linienspektrum je nach Vorzeichen der Feldspannung dort kaum stören können, wo große Zerlegungen und Verschiebungen usw. eintreten, daß sie aber jede Beobachtung illusorisch machen, bei der man Sekundär- und Primäreffekt nicht trennen kann.

Darum wählte ich folgende Versuchsanordnung, die für Linienspektren wegen der Beobachtung im Visionsradius der Kanalstrahlen des Dopplereffekts wegen nicht geeignet ist, aber bei Bandenspektren Erfolg verspricht, wenn eine Wirkung vorhanden ist, weil ein Dopplereffekt bei ihnen nicht in Frage kommt. Die Figur zeigt die neue Anordnung.

An Stelle der siebartig durchlöcherten Kathode tritt hier eine Aluminiumkathode *K*, die einen 10 cm langen Kanal durch ein zentral eingeschraubtes Aluminiumrohr besitzt (lichte Weite 1 cm). Längs des Rohres sind eng nebeneinander 1 mm weite Löcher zur Kontrolle der Kanalstrahlen und zugleich um die Gaszufuhr ins Feld zu erleichtern. Das Gas strömt durch den Ansatz a_1 ein, tritt durch die Löcher in das Rohr bzw. den Feldzwischenraum und wird oberhalb in der Entladungsröhre durch den Ansatz a_2 zur Pumpe abgesaugt. Konzentrisch in dem Aluminiumrohr der Kathode befindet sich ein massiver Stab aus Aluminium *S* von gleicher Länge wie das Rohr. Nach dem Innern der Entladungsröhre ebenso wie nach der entgegengesetzten Seite ist auf den Stab *S* ein Hütchen aus Quarz aufgeschmolzen — gehalten durch einen eingeschmolzenen Platinstift —, der eine Entladung zwischen Anode der Entladungsröhre und diesem Stift ebenso unmög-

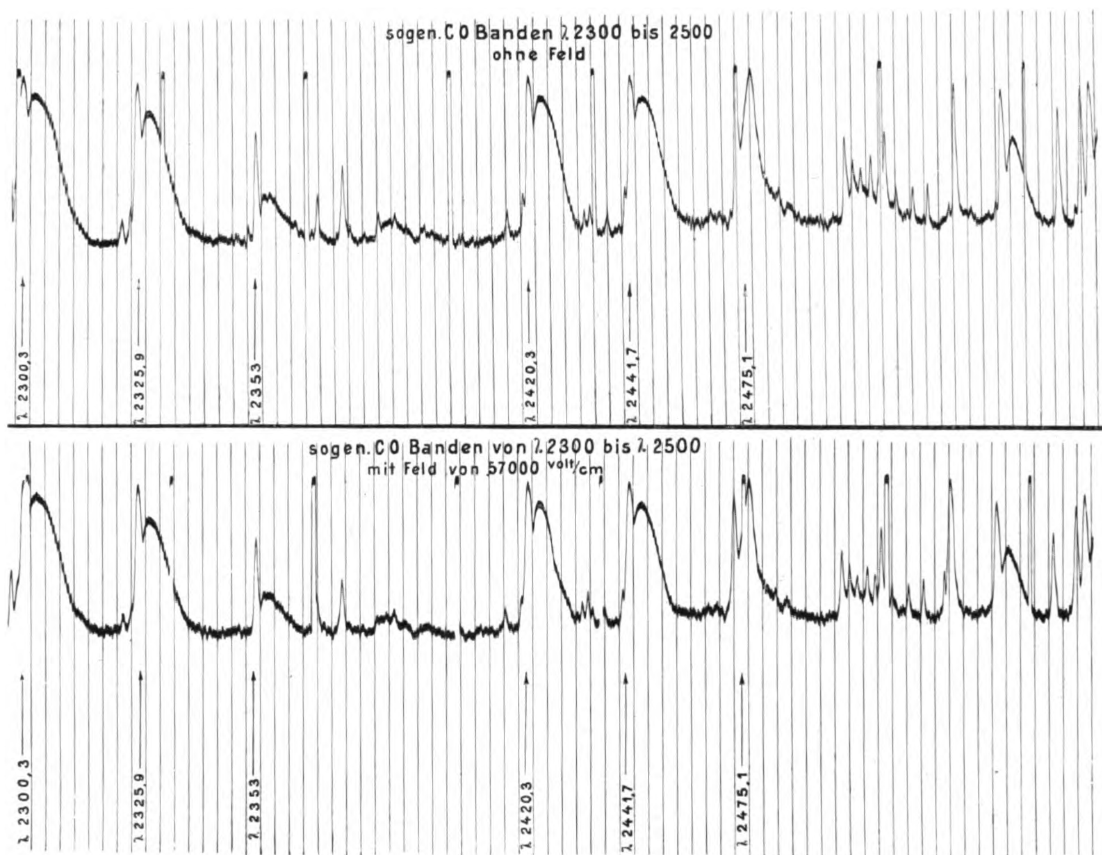

sogen. C O Banden λ 2300 bis 2500
ohne Feld
λ 2300,3
λ 2325,9
λ 2353
λ 2420,3
λ 2441,7
λ 2475,1
sogen. C O Banden von λ 2300 bis λ 2500
mit Feld von 57000 volt/cm
λ 2300,3
λ 2325,9
λ 2353
λ 2420,3
λ 2441,7
λ 2475,1

Fig. 3.

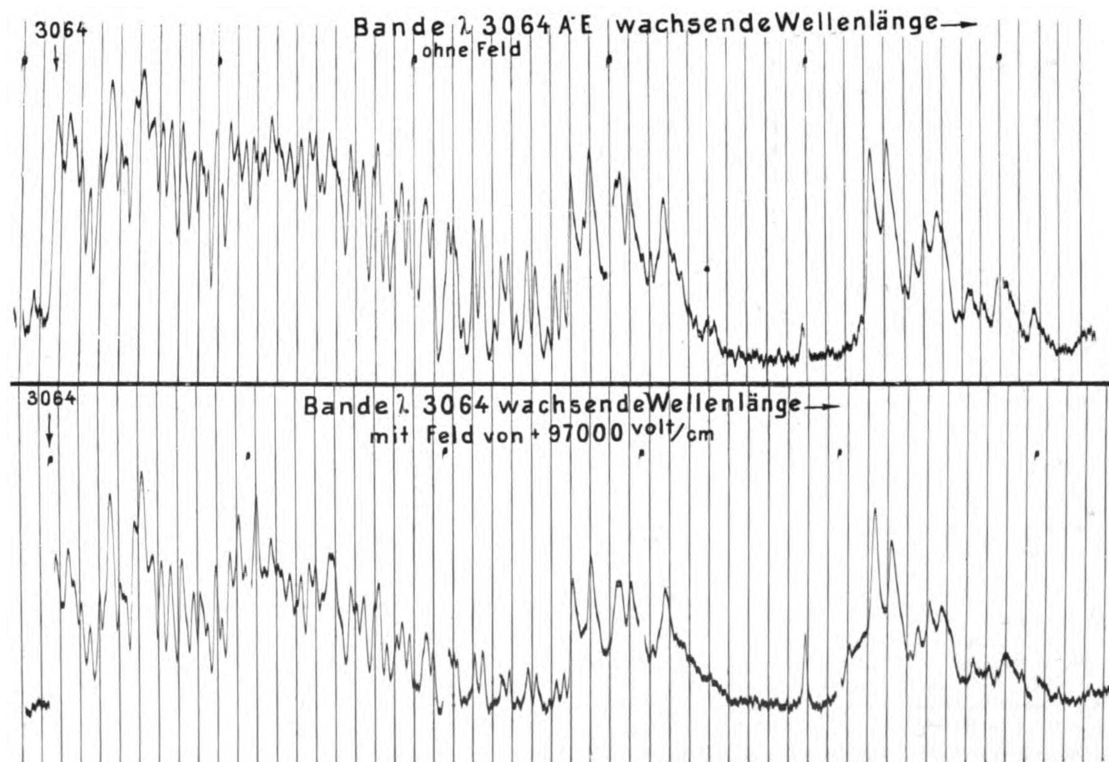

3064
Bande λ 3064 ÅE wachsende Wellenlänge →
ohne Feld
3064
Bande λ 3064 wachsende Wellenlänge →
mit Feld von + 97000 volt/cm

Fig. 4.

lich macht wie ein seitliches Überschlagen an den beiden Enden zwischen Kathode und dem Zentralstift, der die Feldspannung bekommt, entsprechend wie die Platte F in der ursprünglichen Starkschen Anordnung (Fig. 1). Gehalten wird der Stift durch zwei seitlich eingeschraubte und ins Glas der Röhre eingeschmolzene Aluminiumstifte, über die in ganzer Länge Quarzröhrchen Q zur Isolation gezogen sind. Es bleibt also ein ringförmiger Luftspalt zwischen dem Zentralstift in der Achse des Rohres und

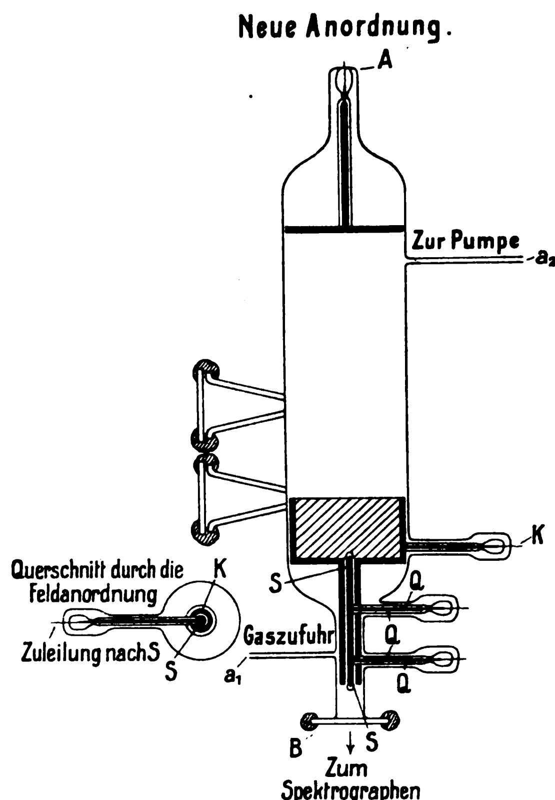


Fig. 2.

diesem. Das Ende des Rohres wird durch ein aufgekittetes Quarzfenster B aus geschmolzenem und geschliffenem Quarz abgeschlossen. Die Kathode lag stets an Erde. Der Zentralstift bekam je nachdem positive oder negative Ladung durch ein Hochspannungsmaschinenaggregat, das maximal 10000 Volt leistete. Den Betriebsstrom der Röhre lieferte eine Hochspannungsgleichrichtereinrichtung, die mit 500 Perioden Wechselstrom gespeist wurde. Da bei der später benutzten Röhre der Luftspalt auf 1 mm verringert wurde, ließen sich Felder von 100000 Volt pro Zentimeter ohne besondere Schwierigkeiten halten. Daß bei dieser Feldanordnung, die gewissermaßen das Feld eines Zylinderkondensators an Stelle des entsprechenden Plattenkondensators in der Starkschen Methode benutzt, das Feld nicht völlig homogen ist, ist ein unvermeidlicher, aber nicht sehr ins Gewicht fallender Nachteil.

Da nach dem geringen bisherigen experimentellen Material nur sehr kleine Effekte zu erwarten waren, die unvermeidbare Lichtschwäche der Versuchsanordnungen einerseits, andererseits die notwendige große Dispersion die günstigsten optischen und photographischen Bedingungen verlangten, arbeitete ich zuerst mit Quarzoptik und höchst empfindlichen Platten (Imperial Eklipse) an der Grenze des luftdurchlässigen Gebiets und untersuchte zuerst die negativen Kohlenoxydbanden, die Deslandres zuerst gefunden und ausgemessen hat. Um größte Empfindlichkeit mit größter Dispersion zu vereinen, stellte ich den Apparat anf das Gebiet zwischen 2100 und 2600 A.-E. ein und präparierte die Platten nach dem Verfahren von Jeantet und Ducleaux, die sich dadurch bedeutend empfindlicher erwiesen. Die folgenden Aufnahmen zeigen die Banden einmal ohne, sodann mit Feld von 67000 Volt pro Zentimeter. Bei der Aufnahme ohne Feld blieb der Zentralstift mit der geerdeten Kathode verbunden[1]).

Obschon die Dispersion sich zwischen 5 und 9 A.-E. pro Millimeter bewegt, also der eines guten Rowland-Konkavgitters vergleichbar ist, sind nur Intensitätsunterschiede wahrnehmbar, die der Feldwirkung auf Linien zuzuschreiben sind und für die Banden keine Bedeutung haben. Da die Aufnahmen mit und ohne Feld in den Banden so völlig identisch sind, daß bei der genannten Feldstärke weder Aufspaltungen noch Verbreiterungen und Verschiebungen sich feststellen lassen trotz guter Auflösung der Banden, ist zu schließen, daß diese Banden keinen Starkeffekt besitzen[2]).

---

1) An Stelle der im Lichtbild gezeigten Spektrogramme habe ich es vorgezogen, für den Druck die entsprechenden photographischen Registrierkurven wiederzugeben, die mit einem neugebauten Registriermikrophotometer erhalten sind, das demnächst an anderer Stelle beschrieben werden soll. (Siehe Tafel II, Fig. 3.)

2) Zur Vermeidung von Mißverständnissen seien hier noch einige Notizen über die Versuchsanordnung eingefügt. 1. Aufnahmen im kurzwelligen Gebiet wie oben waren ohne Projektion auf den Spalt und ohne Zerlegung in die senkrecht zueinander schwingenden Komponenten durchgeführt, weil in diesem Gebiet Kalkspat zu stark absorbiert, um brauchbar zu sein, und eine anderweitige Trennung und Zerlegung der p- und s-Komponenten wegen der Lichtschwäche des Spektrums zu undurchführbaren Expositionszeiten gezwungen hätte. 2. Die Anordnung gestattet naturgemäß eine sichere Entscheidung nur dann, wenn die Aufnahme mit Feld, was Entladungsspannung, Stromstärke, Gasdruck, Reinheit des Gases usw. angeht, sich genau gleich durchführen läßt wie ohne Feld. Darauf wurde durch Spannungs- und Strommesser sowie spektroskopische Beobachtung sorgfältig geachtet. Die Anordnung bewährte sich so, daß das An- und Abschalten der

Als zweites Bandenspektrum zur Untersuchung wählte ich die ultravioletten Banden, die in der Literatur meist als Wasserdampfbanden bezeichnet werden. Sie kommen ebenfalls im ultravioletten Kanalstrahlenlicht in relativ großer Intensität vor. Ihre Erzeugung bietet technisch ebensowenig Schwierigkeit wie die der vorgenannten Kohlenoxydbanden, bei denen das Gas aus einer Vorratskugel, die mit trockener Kohlensäure gefüllt war, durch die Entladungsröhre strömte. Für diese Banden erwies sich als beste Methode die Erzeugung von Wasserdampf aus festem Ätzkali durch Anwärmen auf ca. 75° C. Man erhält so genügend Gas, um das richtige Vakuum in der Entladungsröhre mit Hilfe der rotierenden Gaede-Quecksilberpumpe herzustellen. Da die Quarzoptik, die mir zur Verfügung stand, nicht fehlerfrei war und gleichmäßige Schärfe über das ganze ultraviolette Gebiet nicht zu erzielen war, wurde die Einstellung geändert für das Gebiet zwischen 3200—2500 A.-E. Die Dispersion betrug bei 2900 pro Millimeter 9,4 A.-E. Aber auch hier ließen die Aufnahmen mit und ohne Feld keine Änderungen am Bandenspektrum erkennen (vgl. Fig. 4, Tafel II). Dabei betrugen die benutzten Feldstärken 97000 Volt pro Zentimeter. Wie man sieht, treten durch die Feldwirkung nur neue Linien hervor bzw. werden verstärkt, und die eigentlichen Bandenlinien zeigen weder Andeutung von Zerlegungen noch Verschiebungen.

Mit der gleichen Anordnung habe ich schließlich noch Aufnahmen im sichtbaren Spektrum gemacht unter Ersatz der Quarzoptik durch Glasoptik. Freilich ist hierdurch die Dispersion (bei λ 4400 ca. 14 A.-E. pro Millimeter) kaum noch sehr geeignet zur Bandenuntersuchung und hat auch wenig Ergebnisse gezeitigt. Bei Benutzung des Ätzkalidampfes erhält man nur sehr wenige Wasserstofflinien, hauptsächlich tritt das kontinuierliche Wasserstoffspektrum auf. Es bleibt im elektrischen Feld unverändert stark — im Gegensatz zu früheren Beobachtungen am kontinuierlichen Spektrum des Jods. Bei Verwendung von reinem Wasserstoff (käufliche Bombe) erhielt ich wohl zahlreiche Linien des Viellinienspektrums, doch ergaben sorgfältige Vergleiche, daß von ca. 100 Linien sicherlich 90 Proz. keine Verschiebungen oder Zerlegungen bei der angegebenen Dispersion und Feldstärke erkennen ließen. Meine Resultate gehen nicht über das hinaus, was J. Stark in einer kurzen Mitteilung vor Jahren darüber gebracht hat. Ich möchte darum schließen, daß im allgemeinen ein Starkeffekt an den meisten Bandenspektra nicht existiert bzw. selbst für sehr hohe Feldstärken so kleine Beträge hat, daß er mit den heutigen Hilfsmitteln, die die Anwendung sehr großer Dispersion der Lichtschwäche halber bei Bandenspektren nicht gestatten, kaum quantitativ faßbar sein dürfte. Eine neue Untersuchung der negativen Stickstoffbanden muß natürlich noch zeigen, ob und wieweit diese eine Ausnahmestellung einnehmen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung bei diesen Untersuchungen meinen herzlichen Dank aus.

Diskussion.

Herr Paschen: Nach Analogie mit den Linienspektren wäre zu erwarten: 1. Verschiebungen der Bandenlinien, 2. Auftreten von Kombinationen, welche durch Auswahlregeln verboten sind, also neuer Banden.

Herr Steubing: Dem stimme ich hinsichtlich unserer heutigen Kenntnisse und Theorie von den Bandenspektren völlig zu.

Herr Ladenburg: Ich möchte darauf hinweisen, daß Takamine[1]) vor einigen Jahren nach der Lo Surdo-Methode an einer größeren Zahl von Linien des sekundären Wasserstoffspektrums in Feldern von über 100000 Volt/cm soviel ich mich entsinne, deutliche, wenn auch geringe Effekte (Verschiebungen und wie ich glaube auch Aufspaltungen) beobachtet hat. Man kann natürlich nicht erwarten, daß die Linien des Wasserstoffmoleküls einen linearen Starkeffekt von auch nur annähernd der Größe des Effekts wie die Linien des Wasserstoffatoms zeigen, da dieses ja ein elektrisches Moment besitzt und daher im elektrischen Felde bereits in erster Annäherung eine wesentliche Konfigurationsänderung erleidet.

Herr Steubing: Ich muß gestehen, daß

Feldspannung (sowohl positiv wie negativ) den Kathodendunkelraum unverändert ließ. Man kann infolgedessen trotz der hohen Feldspannung mit viel kleinerem Dunkelraum als bei der Anordnung von J. Stark arbeiten, ehe im Feld Durchschlag erfolgt; indessen wurde die Dunkelraumlänge so groß gewählt, daß der 10 cm lange Kanal möglichst in seiner ganzen Länge von Kanalstrahlenlicht erfüllt war (Kontrolle durch die Löcher, s. Fig. 2), um eine möglichst lange Leuchtbahn von Kanalstrahlen im Feld zu haben. Selbstverständlich wird bei vorliegender Anordnung, wo im Visionsradius der Kanalstrahlen die Aufnahme erfolgt, ein Spektrum nicht nur aus dem Feldraum (Abstand im Zylinderkondensator 1,6 und 1 mm), sondern auch aus der Glimmschicht mit aufgenommen, aber mit Hilfe der seitlichen Ansatzfenster f_2, f_3 (siehe Fig. 2) lassen sich die Spektra der ersten Kathodenschicht und Glimmschicht unabhängig aufnehmen und ein Vergleich von gleich exponierten und gleich geschwärzten Spektrogrammen mit und ohne Feld läßt hinreichend erkennen, ob und welche Feldwirkungen vorliegen.

1) Anmerkung bei der Korrektur: s. Takamine und Kokubu, Mem. Coll. of Sc., Kyoto 3, 271, 1919; daselbst weitere Literatur.

ich den Versuchen von Takamine etwas skeptisch gegenüberstehe, sowohl hinsichtlich der angegebenen Feldstärken, die ja nur schätzungsweise durch Extrapolation ermittelt werden können, als auch hinsichtlich der beobachteten Änderungen. Daß natürlich nur ganz geringe Effekte am Bandenspektrum zu erwarten waren, habe ich angeführt, aber bei meinen hohen Feldstärken von 100000 Volt pro Zentimeter und der angewendeten Dispersion hätte ich mehr erwartet. Im übrigen halte ich die Methode (Lo Surdo, Anderson, Takamine) zur quantitativen Untersuchung an Bandenspektren für unbrauchbar, möchte aber betonen, daß meine Arbeit am Wasserstoffspektrum noch nicht abgeschlossen ist und ich meine sehr zeitraubenden Versuche noch weiter fortsetzen möchte.

Herr Hettner: Meine von Herrn Geheimrat Sommerfeld erwähnte Rechnung zeigt, daß ein elektrisches Feld hauptsächlich die Rotation des Moleküls beeinflußt, indem das Feld eine Richtkraft ausübt. Da bei Elementen, wie sie Herr Steubing untersucht hat, ein elektrisches Moment wohl auch im angeregten Zustand nicht zu erwarten ist, fällt dieser Einfluß hier fort. In dieser Beziehung ist also die Theorie mit dem Nichtvorhandensein eines wesentlichen Starkeffektes in Übereinstimmung.

Richard Becker (Berlin), Über die Plastizität amorpher und kristalliner fester Körper.

Zusammenfassung. Es wird versucht, das ganze Gebiet der plastischen Deformierbarkeit fester Körper zu beschreiben mit Hilfe der drei Grundphänomene Platzwechsel, Spannungsschwankungen und Verfestigung. Der molekulare Platzwechsel bestimmt die Plastizität amorpher Körper und vermittelt einen quantitativen Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Diffusion, dessen experimentelle Prüfung noch aussteht. Beim kristallinen Körper werden die Platzwechsel erst bei der Rekristallisation bedeutungsvoll, während die Fließgeschwindigkeit bei diesen durch spontane Spannungsschwankungen bestimmt wird. Die Existenz der theoretisch geforderten Temperaturabhängigkeit der Plastizität wird durch Versuche an Wolfram nachgewiesen. Dieser Nachweis wird erschwert durch die Verfestigung, welche bisher eine geringe Temperaturempfindlichkeit kristalliner Substanzen in ihren plastischen Eigenschaften vortäuschte. Alle drei Grundphänomene treten gleichzeitig ins Spiel beim zähen Fließen der Metalle oberhalb ihrer Rekristallisationstemperatur.

1. Einleitung. Über die atomaren Prozesse, welche dem Phänomen der Plastizität oder Zähigkeit zugrunde liegen, sind wir im einzelnen bisher nur unterrichtet im Falle der Gase, bei welchen die Zähigkeit quantitativ ermittelt werden kann aus der freien Weglänge der Gasatome und dem damit verbundenen Transport von Bewegungsgröße. Die Zähigkeit von Flüssigkeiten hat sich bisher in keiner Weise theoretisch befriedigend behandeln lassen. Bei noch weiterer Steigerung der Zähigkeit kommen wir in das im folgenden zu behandelnde Gebiet der unterkühlten Flüssigkeiten oder amorphen festen Körper (Glas, Kolophonium, Siegellack usw.) sowie der kristallinen Substanzen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mit der Eigenschaft der Plastizität diejenige einer meßbaren Schubelastizität verbinden.

Im folgenden soll die Auffassung vertreten werden, daß die Plastizität der zuletzt genannten Substanzen ganz allgemein erst entsteht durch thermische Bewegung und die damit verbundenen Schwankungserscheinungen. Insbesondere wird behauptet, daß bei amorphen Körpern der Platzwechsel, also eine Schwankungserscheinung im molekularen Gebiet, für die Plastizität wesentlich ist. Für die Plastizität kristalliner Substanzen dagegen ist eine grundsätzlich andere Art von Schwankungserscheinungen verantwortlich zu machen, nämlich spontane Spannungsschwankungen in der Umgebung einer Gleitebene, welche sich auf eine größere Anzahl von Atomen gleichzeitig erstrecken müssen.

Nach der angedeuteten Auffassung besteht das Fließen eines festen Körpers (z. B. eines auf Zug beanspruchten Stabes) in einer großen Zahl von diskreten, durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelten Sprüngen. Der Betrag der Fließgeschwindigkeit u ist dann das Produkt aus der Zahl der pro sec. erfolgenden Sprünge und der Strecke λ, um welche sich der Stab bei einem einzelnen Sprung im Durchschnitt verlängert. Die Zahl der Sprünge ist ihrerseits gegeben durch Anzahl Z der für einen Sprung überhaupt in Frage kommenden Elemente (Moleküle beim amorphen, Schwankungsbereiche beim kristallinen Körper) und der Wahrscheinlichkeit W, daß an einem einzelnen Element ein Sprung erfolgt (Platzwechsel bzw. Erreichung einer „kritischen" Spannung). Für die Fließgeschwindigkeit eines festen Körpers folgt somit der allgemeine Ausdruck

$$u = \lambda Z W. \qquad (1)$$

Einer Theorie der Plastizität erwächst somit speziell die Aufgabe, die drei Größen λ, Z, W in ihrer Abhängigkeit von der deformierenden Kraft und der Temperatur zu ermitteln. Ergibt

sich dabei u als proportional der wirkenden Kraft, so können wir der Substanz eine bestimmte Zähigkeit η im üblichen Sinne zuschreiben. Nun ist von vornherein wahrscheinlich, daß λ der Kraft proportional ist. Da Z als wesentlich konstant anzusehen ist, so ist die Angabe einer bestimmten Zähigkeit im üblichen Sinn nur dann möglich, wenn W von der Kraft unabhängig ist, eine Bedingung, die zwar beim amorphen, keineswegs aber beim kristallinen Körper erfüllt ist[1]).

2. Amorphe Körper. Einen amorphen Körper oder eine unterkühlte Flüssigkeit kann man sich kontinuierlich erzeugt denken aus einem idealen Gase durch entsprechende Verdichtung und Abkühlung. Der Bewegungscharakter eines einzelnen Moleküls ändert sich dabei ebenfalls in kontinuierlicher Weise. Nennen wir t_f die Zeit, welche die Moleküle zum Durchlaufen einer freien Weglänge gebrauchen und t_0 die Dauer der Wechselwirkung mit einem anderen Molekül (Stoßdauer beim idealen Gase, Verweilzeit beim amorphen Körper), so ist der Gaszustand gekennzeichnet durch die Bedingung $t_f \gg t_0$. Wie in der Gastheorie gezeigt wird, ist die Zähigkeit in diesem Fall allein durch die Größe t_f bestimmt. Im anderen Extremfall, nämlich beim amorphen Körper, besteht die Bewegung der Moleküle wesentlich darin, daß sie um zufällig im Raume angeordnete Gleichgewichtslagen quasi-elastische Schwingungen ausführen. Nur gelegentlich wird die Amplitude einer solchen Schwingung so groß, daß das Molekül seine Gleichgewichtslage mit einer anderen vertauscht (Platzwechsel). Die durchschnittliche Verweilzeit t_0 eines Moleküls in dieser Gleichgewichtslage ist nach unserer Auffassung entscheidend für die Plastizität der Substanz, und zwar wird die in (1) eingeführte Wahrscheinlichkeit $W = 1 : t_0$. Es entsteht nun die wichtige Aufgabe, die Wirkung eines einzelnen Platzwechsels, d. h. die Größe λ in (1) abzuschätzen.

In einer auf Maxwell zurückgehenden Ausdrucksweise kann man das Verhalten eines amorphen Körpers bei mechanischer Beanspruchung in folgender Weise beschreiben[2]): Bedeutet τ die Schubspannung, welche auf einen solchen Körper wirkt, γ die Winkelverzerrung, so ist eine zeitliche Änderung der Schubspannung τ aus zwei Gründen möglich: Insofern nämlich, als der Körper elastisch ist, liefert die Elastizitätstheorie zwischen γ und τ den eindeutigen Zusammenhang $\tau = G \cdot \gamma$, wo G den Modul der Schubelastizität bezeichnet. Die Plastizität hat weiterhin zur Folge, daß auch bei konstant gehaltener Verzerrung die Spannung abnimmt mit einer Geschwindigkeit, welche der gerade vorhandenen Spannung proportional ist. Unter Einführung einer als Relaxationszeit bezeichneten Materialkonstanten Θ gilt daher für die Änderungsgeschwindigkeit von τ die Gleichung:

$$\frac{d\tau}{dt} = G\frac{d\gamma}{dt} - \frac{\tau}{\Theta}.$$

Diese Gleichung liefert zwei einfache Beziehungen, je nachdem, ob wir die Spannung τ oder die Verzerrung γ konstant halten. Im ersten Falle erhalten wir eine der Spannung proportionale Fließgeschwindigkeit

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{G \cdot \Theta}$$

mit der Zähigkeit

$$\eta = G \cdot \Theta. \qquad (2)$$

Im zweiten dagegen ein exponentielles Abklingen der Spannung

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\Theta}}$$

derart, daß die Spannung nach Ablauf der Relaxationszeit Θ auf den $e$ten Teil gesunken ist.

Es liegt nun nahe, die Relaxationszeit Θ mit der oben eingeführten Verweilzeit t_0 zu vergleichen und eine Beziehung der Form

$$\Theta = \alpha t_0 \qquad (2a)$$

zu suchen, wo α eine dimensionslose, von der Struktur des Körpers abhängige Größe bedeutet. Man könnte fernerhin erwarten, daß α in der Größenordnung von 1 nicht allzu verschieden ist. Denkt man sich nämlich an dem Versuchskörper die Last τ angebracht und die alsdann erzeugte Verzerrung konstant gehalten, so ist eine Entspannung des Materials nur möglich infolge von Platzwechselvorgängen, d. h. infolge einer Umgruppierung der einzelnen Moleküle. Eine merkliche Entspannung kann also erst nach einer Zeit von der Größenordnung t_0 eingetreten sein. Andererseits wird das Material nach einer im Verhältnis zu t_0 sehr großen Zeit eine vollkommene Umgruppierung erfahren und seine Spannung vollständig verloren haben. Die Zeiten Θ und t_0 müssen also mindestens miteinander vergleichbar sein. Für eine genauere Abschätzung der Größe α sind natürlich eingehendere Betrachtungen über den Mechanismus der Entspannung erforderlich. Über einen dahin zielenden Ansatz hoffe ich demnächst berichten zu können.

1) Die ganze Beschreibung setzt natürlich voraus, daß der betrachtete Körper in seinen plastischen Eigenschaften homogen ist. Bei plastisch inhomogenen Körpern treten kompliziertere Erscheinungen auf. So gibt eine statistische (ungeordnete) Inhomogenität Veranlassung zur elastischen Nachwirkung, wie ich kürzlich (Zeitschr. f. Phys. 33, 185, 1925) zeigen konnte.

2) Vgl. dazu etwa die Betrachtungen über Relaxation von R. Reiger, Verb. D. phys. Ges. 21, 421, 1919.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Prüfung des vermuteten Zusammenhangs besteht darin, daß auch die innere Diffusion D durch die Größe der Verweilzeit bestimmt ist. Bezeichnet man nämlich mit δ den mittleren Abstand zweier aufeinander folgender Gleichgewichtslagen, welcher von dem mittleren Abstand zweier Moleküle nicht wesentlich verschieden sein kann, so wird $D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{t_0}$. Durch Elimination der Größe t_0 erhält man dann den einfachen Zusammenhang

$$D \cdot \eta = \frac{\alpha}{6} G \delta^2 .$$

Das Produkt aus Zähigkeit η und Diffusionskonstante D ist also, abgesehen von dem Zahlenfaktor α, vollständig bestimmt durch Schubelastizität G und Molekularvolumen δ^3. Messungen zur Prüfung dieser Beziehung und Bestimmung von α liegen bisher nicht vor. Ihre Ausführung ist dadurch erschwert, daß man es bei amorphen Körpern in der Regel mit chemisch inhomogenen Substanzen zu tun hat; und daß die Größe D in der obigen Gleichung sich natürlich nicht bezieht auf die Diffusion irgendwelcher zufälliger Beimengungen in den plastischen Körper hinein, sondern auf die Diffusion derjenigen Moleküle, welche das „tragende Gerüst" des Körpers bilden.

3. Kristalline Substanzen. Obwohl bei den kristallinen Substanzen Platzwechselvorgänge ebenfalls vorhanden sind, haben sie für die Plastizität dieser Körper zunächst keine Bedeutung[1]). Die Forschungen der letzten Jahre haben nämlich gezeigt, daß die plastische Deformation von Kristallen in der Betätigung gewisser Gleitebenen liegt. Diese Ebenen besitzen eine kristallographisch wohl definierte Lage gegenüber dem Kristallgitter. Auch die Gleitrichtung der Ebene ist kristallographisch in mehreren Fällen eindeutig festgelegt worden. Diese wichtigen Feststellungen beziehen sich jedoch lediglich auf den geometrisch-kristallographischen Charakter der Gleitung, während über die Dynamik dieses Vorganges damit noch wenig gesagt ist. Insbesondere bleibt es vollkommen unverständlich, wieso eine derartige Gleitung bei gegebener Kraft mit einer ganz bestimmten „zähen" Geschwindigkeit vor sich gehen kann. Die Aussage, daß die Gleitung der beiden Ufer mit einer gewissen gegenseitigen Reibung vor sich geht, ist natürlich keine Erklärung, sondern nur eine anders formulierte Beschreibung dieser Tatsache.

Zu einem Verständnis des Gleitvorganges kann man auf folgende Weise gelangen: Fassen wir zunächst eine bestimmte, unter einer geringen Schubspannung stehende kristallographische Gleitebene beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ins Auge. Die von den Molekülen aufeinander ausgeübten Kräfte haben zur Folge, daß das Material der Schubspannung nicht nachgeben kann, ein Fließen also nicht erfolgt. Bei weiterer Steigerung der Spannung kommt man schließlich zu einem gewissen Wert σ_R, dessen tangentiale Komponente imstande ist, die Gitterkräfte zu überwinden[1]). Dann muß ein völliges Abgleiten an den Flächen, also eine Trennung entstehen. Dagegen können wir uns ein langsames Gleiten entlang der Fläche ohne Bruch beim absoluten Nullpunkt durchaus nicht vorstellen. Wiederholen wir jetzt denselben Versuch bei höherer Temperatur. Jetzt werden die unregelmäßigen Wärmebewegungen der einzelnen Moleküle gegeneinander zur Folge haben, daß auch die elastische Spannung in dem ins Auge gefaßten Bereich unregelmäßigen und schnell veränderlichen Schwankungen unterworfen ist. Die kritische Schubspannung kann infolgedessen gelegentlich auch dann erreicht werden, wenn die angelegte Spannung σ noch wesentlich kleiner ist. Wenn dieser Fall eintritt, so wird ein sprungweises Abgleiten an der Fläche erfolgen, jedoch nur um eine sehr kleine Strecke, da die Überschreitung der kritischen Spannung nur sehr kurze Zeit andauert. Jede einzelne rein zufällige Überschreitung der kritischen Spannung gibt also Veranlassung zu einer endlichen sprunghaften Betätigung der betr. Gleitebenen. Dieses Bild ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß man die diskreten Gleitebenen an den endlichen Versetzungen des Materials gelegentlich direkt mikroskopisch beobachten kann, was natürlich nicht der Fall wäre, wenn das Fließen ein homogener, durch den ganzen Kristall sich gleichmäßig erstreckender Vorgang wäre. Eine ähnliche Auffassung wurde bereits gelegentlich von Tammann[2]) vertreten, welcher einen Gleitsprung immer dann erwartete, wenn zufällig die zu beiden Ufern der Gleitebene liegenden Moleküle eine solche Schwingungsphase besitzen, daß sie sich

1) Nach Versuchen von Hevesy (Nature 115, 674, 1925) scheinen bei ungestörten Einkristallen Platzwechsel überhaupt nicht vorzukommen. Vermutlich ist eine gewisse Störung der idealen Gitteranordnung die notwendige Vorbedingung für das Auftreten von Platzwechseln.

1) Von der Möglichkeit einer Zerreißung, d. h. einer Trennung unter der Wirkung der Normalkomponente von σ_R soll in dieser ganzen Arbeit abgesehen werden.

2) Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1. Auflage. In den späteren Auflagen hat Tammann diese Deutung fallen gelassen, vermutlich deshalb, weil sie ihm mit der geringen Temperaturempfindlichkeit der technischen Materialeigenschaften nicht verträglich zu sein schien.

alle gleichzeitig voneinander entfernen. Einer konsequenten Durchführung dieser Auffassung stand bisher die Schwierigkeit entgegen, daß danach die Plastizität von Kristallen in sehr starker Weise von der Temperatur abhängen müßte. Von einer auf thermischen Schwankungen beruhenden Eigenschaft muß man nämlich verlangen, daß sie größenordnungsgemäß von der Temperatur so stark abhängt, wie etwa eine chemische Reaktions- oder Verdampfungsgeschwindigkeit. Diese Folgerung scheint im krassen Widerspruch zu stehen mit der alltäglichen Erfahrung, daß die bisher bekannten plastischen Eigenschaften eines Metalles bei Erwärmung um 10°—20° C sich im allgemeinen relativ wenig ändern. Auch die bisherige ausgedehnte Materialforschung scheint nicht den geringsten Anhalt für eine so ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu geben. Die bekannten Versuche von Tammann über die Fließgeschwindigkeit von Metallen bei Annäherung an den Schmelzpunkt können ebenfalls nicht als Stütze für die elastische Auffassung des Gleit-Ebenen-Mechanismus herangezogen werden, da sie in einem Gebiet lebhafter Rekristallisationsgeschwindigkeit ausgeführt wurden, wo aus diesem Grunde bereits eine starke Temperaturabhängigkeit zu erwarten war.

Will man trotzdem die Plastizität von Kristallen als Schwankungserscheinung deuten, so hat man die doppelte Aufgabe zu erledigen, nämlich zunächst nachzuweisen, daß, allen bisherigen Erfahrungen zum Trotz, die von der Theorie verlangte starke Temperaturabhängigkeit der Plastizität doch vorhanden ist. Das geschieht im Abschnitt 7, wo gezeigt wird, daß Wolframeinkristalle bei Zimmertemperatur ihre Fließgeschwindigkeit nahezu verdreifachen bei Erhöhung der Temperatur um 10° C. Auch polykristallines Material zeigt eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit. Sodann ist zu erklären, wie es möglich war, daß diese wichtige Materialeigenschaft bisher übersehen wurde.

4. Die Erklärung liegt darin, daß jede plastische Verformung von Kristallen innig verknüpft ist mit einem zweiten Vorgang, nämlich dem der Verfestigung.

Diese hat zur Folge, daß bei konstanter Belastung die Fließgeschwindigkeit abnimmt. Diese Abnahme kommt bei dem unten dargestellten Versuch mit W-Einkristall bereits deutlich zum Ausdruck. Sie ist aber bei polykristallinen Materialien und auch bei den meisten anderen Einkristallen sehr viel deutlicher, derart, daß das Fließen nach kurzer Zeit überhaupt praktisch zum Stillstand kommt. Dieser Vorgang ist so ausgeprägt, daß in der technischen Materialprüfung überhaupt kaum von der Fließgeschwindigkeit die Rede ist. Sie beschränkt sich vielmehr wesentlich auf die Beschreibung dieser Verfestigung, indem sie angibt, nach welcher Dehnung bei einer bestimmten Last eine zum Tragen dieser Last ausreichende Verfestigung erfolgt ist. Auch die Elastizitäts- und die Streckgrenze sind technisch so definiert, daß sie diejenigen Lasten angeben, bei denen nach einer Reckung um 2 Promille bzw. 2 Proz. die Fließbewegung praktisch zum Stillstand kommt. Die durch eine derartige Angabe gemessene technische Plastizität gibt also streng genommen überhaupt keine Aussage über die momentane Beschaffenheit des zu prüfenden Materials. Sie bedeutet vielmehr eine Angabe über dessen Fähigkeit, sich durch Dehnung in ein festeres Material umwandeln zu lassen.

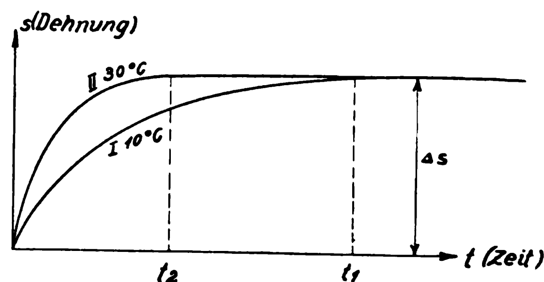


Fig. 1.

Fig 1 möge diese Verhältnisse in schematischer Weise erläutern: I sei eine bei konstanter Last aufgenommene Weg-Zeit-Kurve, eines sich stark verfestigenden Materials. Nach der Zeit t_1 ist das Fließen praktisch zum Stillstand gekommen. Die von der Last bewirkte Reckung Δs ist diejenige Größe, welche bei den üblichen technischen Messungen allein beobachtet wird. Bei Wiederholung des Versuches bei einer um etwa 20° C höheren Temperatur würden wir dann den durch die Kurve II angedeuteten Verlauf erwarten. Die Deformationsgeschwindigkeit auf beiden Kurven, bezogen auf gleiche Werte von s, ist auf der Kurve II überall um ein mehrfaches größer als auf I. Trotzdem ist die erzielte Reckung Δs in beiden Fällen praktisch die gleiche. Nimmt man hinzu, daß bei den meisten technischen Materialien die Zeiten t_1 bzw. t_2, innerhalb welcher das Fließen praktisch zum Stehen kommt, klein sind gegen die Beobachtungszeit, so wird es vollkommen verständlich, daß die starke Temperaturabhängigkeit des Fließens sehr wohl vereinbar sein kann mit der geringen Temperaturabhängigkeit der technischen Materialeigenschaften, wie Elastizitätsgrenze usw.

5. Wir wollen nun versuchen, das bisher nur qualitativ angedeutete Bild der Spannungsschwankungen durch eine einfache Abschätzung etwas quantitativ zu gestalten, wobei wir uns jedoch auf die relative Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von Kraft und Temperatur beschränken werden. In dem allgemeinen Ausdruck (1) $u = \lambda Z W$ wird die Anzahl Z der in Betracht kommenden Gleitebenenabschnitte von Kraft und Temperatur unabhängig sein. Die durch einen einzelnen Sprung ermöglichte Deformation λ dürfte im wesentlichen der Kraft proportional sein, so daß die Hauptaufgabe in einer Abschätzung der Wahrscheinlichkeit eines Gleitsprunges an einer ins Auge gefaßten Stelle besteht. Dazu denken wir uns den Kristall einer bestimmten Zugspannung unterworfen und betrachten eine Ebene, welche nach ihrer geometrischen und kristallographischen Lage als Gleitebene in Betracht kommt. σ_R sei diejenige Zugspannung, unter deren Wirkung bei Abwesenheit jeder thermischen Bewegung ein Abgleiten an dieser Ebene (ein Verschiebungsbruch) erfolgen würde. Ein Gleitsprung an dieser Ebene soll nun nach der oben erörterten Auffassung immer dann auftreten, wenn innerhalb eines gewissen, vorläufig unbekannten Volumens V in der Umgebung dieser Ebene die Spannung σ infolge der unregelmäßigen Wärmebewegung zufällig auf den Wert σ_R erhöht wird. Ist nun E der Elastizitätsmodul des Materials, so ist die Arbeit A, welche man zur reversiblen und isothermen Erzeugung von σ_R innerhalb V aufwenden müßte, gegeben durch

$$A = \frac{1}{2}\frac{V(\sigma_R - \sigma)^2}{E}.$$

Nach bekannten Sätzen der statistischen Mechanik ist aber die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß dieser Zustand spontan durch thermische Schwankung erreicht wird, im wesentlichen gegeben durch

$$W = \text{const.}\, e^{-\frac{A}{kT}} = \text{const.}\, e^{-\frac{V(\sigma_R - \sigma)^2}{2EkT}}.$$

Für die relative Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit u von Temperatur T und Kraft σ erhalten wir somit

$$\mathfrak{T} \equiv T \cdot \frac{\partial \ln u}{\partial T} = \frac{V(\sigma_R - \sigma)^2}{2EkT}$$

$$\mathfrak{S} \equiv \sigma \cdot \frac{\partial \ln u}{\partial \sigma} = 1 + \frac{V\sigma(\sigma_R - \sigma)}{EkT},$$

wo die 1 in der letzten Gleichung von dem mit σ proportional angenommenen λ in (1) herrührt. Die experimentell meßbaren Größen $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{S}$ können nun zur Berechnung der noch unbekannten Materialkonstanten V und σ_R benutzt werden. Man erhält durch Elimination dieser beiden:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma} = 1 + \frac{2\mathfrak{T}}{\mathfrak{S} - 1} \quad \text{und} \quad V = \frac{(\mathfrak{S} - 1)^2}{\mathfrak{T}} \frac{EkT}{2\sigma^2}.$$

Bei dem nachher beschriebenen Versuch mit Wolfram-Einkristallfäden ergab sich etwa $\mathfrak{T} = 30$ und $\mathfrak{S} = 40$ in der Nähe der Zimmertemperatur ($T = 300$) bei einer Spannung $\sigma = 96$ kg/mm² $= 94 \cdot 10^8$ Dynen/cm². Wenn wir 1 neben 40 in obigen Formeln vernachlässigen, so würden wir mit $E = 4 \cdot 10^{12}$ Dyn/cm² und $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erhalten:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma} = 2{,}5 \quad \text{und} \quad V = 5 \cdot 10^{-20}\ \text{cm}^3.$$

Dieser Wert für V ist überraschend klein. Er würde nur etwa 3000 Wolframatome (vom Volumen $1{,}6 \cdot 10^{-23}$) enthalten. Der Wert $\sigma_R = 2{,}56\,\sigma \sim 250$ kg/mm² liegt in der Nähe der Zerreißfestigkeit von Wolfram. Es sei aber nachdrücklich betont, daß diese Rechnung in keiner Weise als exakte Theorie zu werten ist. Die Charakterisierung des Materials durch je eine Größe V und σ_R dürfte sich insbesondere bei näherer Nachprüfung als viel zu primitiv erweisen. Immerhin schien sie mir dafür geeignet, den Grundgedanken der hier vertretenen Auffassung von der Plastizität kristalliner Substanzen klar hervortreten zu lassen. Die Kleinheit des Volumens V würde darauf hindeuten, daß die kritische Spannung σ_R nur in einem winzigen Bruchteil der makroskopischen Gleitebene überschritten zu werden braucht, um einen Gleitsprung der ganzen Ebene auszulösen. Man wird aber weiteres experimentelles Material und eine Vertiefung der theoretischen Abschätzung abwarten müssen, bevor man derartigen Schlüssen volles Vertrauen entgegenbringen kann.

6. Nach obiger Vorstellung hat der Fließvorgang kristalliner Substanzen mit Platzwechselerscheinungen zunächst nichts zu tun. Diese werden jedoch für die beobachtbaren plastischen Eigenschaften auch hier insofern bedeutungsvoll, als eben durch den Platzwechsel die Rekristallisation und die Kristallvergütung ermöglicht wird. Der Vollständigkeit halber seien daher über diese Vorgänge noch einige Bemerkungen gestattet[1]). Die Ursache der Verfestigung erblickt man neuerdings allgemein in einer Behinderung des Gleitens durch Störung des Raumgitters. Die verschiedenen, durch die Worte Gleitebenenblockierung, Verknüllung, innere Spannungen, Verlagerung usw. gekennzeichneten Auffassungen haben in der Tat die Vor-

1) Vgl. dazu etwa Masing u. Polanyi, Ergebnisse der exakt. Naturw. II, S. 177, 1923 u. Koref, Über Kristallvergütung. Zeitschr. f. Metallkunde 17, 213, 1925.

stellung gemeinsam, daß im verfestigten Material das ideale Kristallgitter mit seinen absolut ebenen Gleitflächen nicht mehr vorhanden ist. Es ist klar, daß jede solche Störung eine erhebliche Vergrößerung der im vorigen Abschnitt mit σ_K bezeichneten Grenzspannung zur Folge haben muß. Wird ein derartig verfestigtes Material so hoch erwärmt, daß Platzwechsel mit ausreichender Häufigkeit erfolgen können (Rekristallisationstemperatur), so wird durch diese die Störung beseitigt und das gute Gitter wieder hergestellt. Bei geringfügiger Störung besteht dieser Vorgang in der Wiederherstellung des ursprünglichen Gitters. Das ist die Kristallvergütung, welche in einem größeren Volumen gleichmäßig vor sich geht und keine neuen Korngrenzen erzeugt. Im Gegensatz dazu wird bei der eigentlichen Rekristallisation in einem stärker gestörten Material von einem oder mehreren Keimen aus ein vollkommen neues Gitter aufgebaut; der Keim wächst dabei mit einer bestimmten linearen Geschwindigkeit in die verfestigte Masse hinein. In beiden Fällen muß aber die Platzwechselhäufigkeit entscheidend sein für die Geschwindigkeit, mit welcher in dem einen Fall der homogen bleibende Kristall sich vergütet und in dem andern Fall die neue Korngrenze in das deformierte Material hinein sich vorschiebt.

Deformiert man ein kristallines Material oberhalb seiner Rekristallisationstemperatur, so wird die Verfestigung bereits während der Deformation durch die gleichzeitig einsetzende Rekristallisation kompensiert. Man erhält dann bei konstant bleibender Belastung nach einer anfänglichen Abnahme der Fließgeschwindigkeit schließlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Verfestigung und Rekristallisation, welches ein zeitlich konstantes „zähes" Fließen zur Folge hat. Diese Erscheinung wurde unter anderem von Andrade[1]) an Drähten beobachtet. Auch die Preßversuche von Tammann und seinen Mitarbeitern beziehen sich auf dieses Gebiet zähen Fließens. Die dabei beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit kann aber, wie nochmals betont sei, als Stütze für die statistische Auffassung des Gleitebenen-Mechanismus nicht in Betracht kommen, weil hier die Temperaturempfindlichkeit der Plastizität zum wesentlichen Teil bewirkt ist durch diejenige der Rekristallisation.

7. Fließversuche an Wolfram-Einkristallen. Zum direkten Nachweis der Temperaturabhängigkeit der Plastizität wurden Fließversuche mit Wolfram in einem Temperaturgebiet von Zimmertemperatur bis 100° C ausgeführt. Die Versuche wurden in mannigfacher Weise variiert, erfolgten jedoch in ihrer einfachsten Ausführung derart, daß an Stelle der einen Schale einer einfachen Tarierwage der zu prüfende Draht eingespannt wurde, dessen unteres Ende mit der gleichen gußeisernen Unterlage fest verbunden wurde, auf welche auch die Säule der Wage festgeschraubt war. Durch Aufsetzen eines geeigneten Gewichtes auf die andere Schale der Wage bewirkt man ein Fließen des Drahtes, welches mit Hilfe eines auf dem Wagebalken angebrachten Spiegels und eines etwa 5 m langen Lichtzeigers sowie einer Stoppuhr sich bequem verfolgen ließ. Bei der getroffenen Anordnung entsprach eine Dehnung um 0,016 mm einem Weg des Lichtzeigers

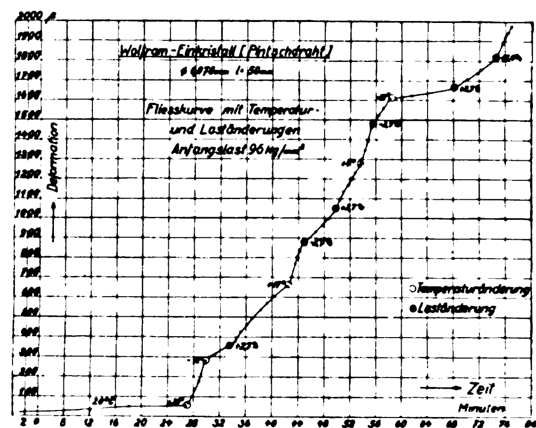


Fig. 2.

von 1 mm. Die Erwärmung des Drahtes erfolgte mit Hilfe elektrischer Heizung derart, daß der Heizstrom zugleich als Meßstrom in einer Brückenschaltung verwandt wurde. Als Maß der Temperaturänderung diente die auf diese Weise ermittelte Veränderung des elektrischen Widerstandes. Gelegentlich wurde auch die elektrische Heizung ersetzt durch ein den Draht umgebendes, mit warmem Paraffinöl gefülltes Gefäß, was jedoch zu denselben Resultaten führte. Das Ergebnis eines derartigen Versuches ist in vorstehender Fig. 2 wiedergegeben, in welcher die beobachtete Deformation als Funktion der Zeit aufgetragen wurde. Dieser Versuch wurde ausgeführt mit einem Wolfram-Einkristall der Firma Pintsch von 0,07 mm ⊖ und 5 cm Länge. Die Belastung betrug anfangs 96 kg mm², die Anfangstemperatur 20° C. An den durch größere Kreise gekennzeichneten Stellen wurde die Temperatur des Drahtes um den daneben angegebenen Betrag geändert. An anderen in der Figur kenntlich gemachten Stellen dagegen erfuhr die Belastung eine Änderung, deren prozentischer Betrag ebenfalls in der Fig. vermerkt

1) Andrade, Physik. Zeitschr. 11, 709 1910.

ist. Man ersieht zunächst qualitativ, daß eine Temperaturerhöhung von 10^0—$20^0 C$ die Fließgeschwindigkeit stets um ein Mehrfaches ändert. Bezeichnet man mit u die Fließgeschwindigkeit und mit T die absolute Temperatur, so kann man als Maß der Temperaturabhängigkeit von u die Größe

$$\mathfrak{T} = T \cdot \frac{\partial \ln u}{\partial T}$$

ansehen.

Für diesen Ausdruck wurden bei dem geschilderten und auch bei vielen anderen Versuchen mit Wolframeinkristallen Werte gefunden, welche etwa zwischen 20 und 40, also im Mittel ungefähr bei 30 liegen. Das bedeutet, daß sich die Fließgeschwindigkeit von Wolfram bei 300^0 C auf das $e = 2{,}8$ fache erhöht, wenn man die Temperatur um $\frac{300}{30} = 10^0$ steigert. Für die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Last ergaben sich bei dem genannten Material Werte von etwa

$$\mathfrak{S} = \sigma \frac{\partial \ln u}{\partial \sigma} = 40.$$

Durch Ausdehnung der Erwärmung bis auf etwa 100^0 konnte festgestellt werden, daß das Anwachsen der Fließgeschwindigkeit in diesem Bereich sich mit unverminderter Stärke fortsetzt. In einigen Versuchen mit anderen Materialien (techn. Kupferdraht, gezogener und angeglühter Wolframdraht, Wismuteinkristall) wurde konstatiert, daß bei diesen die Temperaturabhängigkeit mindestens so groß ist wie bei Wolfram, anscheinend sogar noch wesentlich größer. Trotzdem gelang es nicht, einen sicheren Zahlenwert dafür zu ermitteln. Exakte Messungen werden bei diesen Materialien durch die stark ausgeprägte Verfestigung sehr erschwert, welche auch die Ursache dafür ist, daß diese Temperaturabhängigkeit bisher von der Forschung übersehen wurde.

Diskussion.

Herr Smekal: Ich bin Herrn Becker sehr dankbar, daß er sein merkwürdiges Ergebnis über die Größenordnung seiner Energieschwankungsbereiche angegeben hat, obwohl er ihm nur wenig Zuverlässigkeit beimißt; mit Rücksicht auf die benutzten theoretischen Grundlagen stimme ich hierin mit ihm völlig überein. Um die geradezu paradoxe Übereinstimmung mit den Folgerungen meines Vortrages bezüglich der störungsfreien Gitterbereiche noch um ein weiteres Paradoxon zu vermehren, möchte ich darauf hinweisen, daß Herr Handford einen äußerst empfindlichen Dehnungsapparat konstruiert hat, welcher die kleinste bisher gemessene Gleitstrecke von $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm ergeben hat, was wiederum genau mit den Lineardimensionen der von mir und Becker angegebenen Gitterbereiche übereinstimmt.

H. Reißner (Berlin), Über eine Möglichkeit, die wesentlichen Eigenschaften von Kern und Elektron aus dem metrisch-elektromagnetischen Felde abzuleiten.

Das Problem des Elektrons und Kerns trifft heute, wie übrigens schon einmal in der Geschichte dieses Problems, auf zwei verschiedene Lager.

Entweder man hält die Zeit für noch nicht gekommen und verschiebt seine Lösung, bis die vielleicht gleichen Quellen der noch rätselhafteren, an die Namen von Planck, Einstein und Bohr geknüpften Quantengesetze freigelegt sind.

Oder man hält die Lösung auf den von Maxwell, Lorentz, Mie, Einstein, Hilbert, Weyl u. a. geschaffenen Grundlagen für möglich und sucht nach derjenigen Wendung der Fragestellung, die zunächst wenigstens die Einzigartigkeit der gleichen Kern- und Elektronladung und die große Verschiedenheit ihrer Massen liefern könnte, in der Hoffnung, daß die weiteren Gesetze der Kernbausteine, des Energieaustausches zwischen Materie und Feld und der Lichtquanten einer rationellen Deutung der Grundtatsachen folgen werden.

Von diesem letzteren, heute und einige Zeit noch sicher aktiveren Standpunkte aus, möchte ich Ihnen über eine von mir aufgestellte Theorie berichten, die auf einem vollständigen, in sich geschlossenen System von Ausgangsgleichungen aufgebaut, die beiden wesentlichen (statischen) Eigenschaften von Kern und Elektron grundsätzlich und zahlenmäßig wiedergibt.

Ein solches System von Ausgangsgleichungen, die im übrigen an das heutige Gebäude der theoretischen Physik sich eng anschließen, stelle ich aus den folgenden Gruppen zusammen:

1. Dem Teilsystem der unveränderten Maxwell-Lorentzschen elektromagnetischen Gleichungen in ihrer, für ein beliebiges metrisches Feld gültigen (kovarianten) Form (Kottler, Einstein). Man kann dieses Teilsystem als reines Definitionssystem der Potentiale, Feldstärken, der Ladungsdichte, des Konvektionsstromes und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auffassen.

2. Dem Bildungsgesetz des Energietensors des elektromagnetischen Feldes als Funktion seiner Zustandsgrößen. Erst dieses Bildungsgesetz gibt der Gruppe 1 den physikalischen Inhalt. Insbesondere folgt aus ihm erst der Ausdruck der ponderomotorischen Kraft.

Dieser Energietensor soll im Felde außerhalb der Ladungen mit dem Maxwell-Lorentzschen identisch sein, so daß im freien Äther also die elektromagnetisch-optischen Erscheinungen ungeändert wie bisher dargestellt werden.

Dagegen stellt es sich als notwendig heraus, innerhalb der Ladungen ein Zusatzglied dieses Energietensors anzunehmen, welches natürlich die Form haben muß, daß es im freien Äther von selbst verschwindet. Gewisse nicht-Maxwellsche Glieder sind übrigens schon von Mie aus seiner Weltfunktion und von Einstein aus seinen Feldgleichungen abgeleitet worden. Das sich hier von selbst ergebende Zusatzglied läßt sich jedoch nicht als Sonderfall einer der beiden Theorien auffassen.

3. Schließlich den Einsteinschen Gleichungen des metrischen Feldes, wie es sich zufolge des Energietensors der Materie einstellt. Jene Gleichungen enthalten bekanntlich identisch den Impuls-Energiesatz und machen dadurch das System der Gleichungen (1), (2) und (3) zu einem abgeschlossenen System.

4. Zu diesem Gleichungssystem füge ich, wie von mir schon an anderer Stelle in etwas anderer Weise[1]) gezeigt, die Idee der punktförmigen Einheitsladung.

Diese wohl von Lenard zuerst geäußerte Idee besitzt von vornherein einen gewissen Reiz, weil sie einer Metrik innerhalb des Elektrons und Protons nicht bedarf und ferner, weil sie, wie schon aus der Weylschen Lösungsform des Gravitationsfeldes der Punktladung ersichtlich, die Möglichkeit des Gleichgewichts zwischen sehr nahe aneinander gerückten, entgegengesetzten Einheitsladungen, d. h. die Möglichkeit sukzessive zusammengesetzter Kernbausteine bietet.

Freilich war eine physikalisch mögliche Darstellung einer punktförmigen Ladung erst gegeben, nachdem die Eigengravitation des elektrischen Feldes es erlaubt hatte, wie ich schon an anderer Stelle[1]) gezeigt habe, unendliche Ladungsdichte in einem Punkt mit daselbst endlich bleibender Feldstärke und endlicher Gesamtenergie des Feldes verträglich zu machen.

Äußeres Feld der Punktladung.

Ich beginne mit der Betrachtung des kugelsymmetrischen, metrisch-elektrostatischen Feldes im leeren Raum, für welches Feldstärke $\mathfrak{E}$ und metrische Koeffizienten $g_{\mu\nu}$ aus der Literatur bekannt sind.

Bedeute nämlich φ die Zeitkomponente des Viererpotentials, φ_∞ ihren Wert in großer Entfernung, e die felderzeugende Ladung, m die felderzeugende Masse, r die radiale Koordinate, a eine Integrationskonstante, k die Gravitationskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit, λ den kosmologischen Faktor der Einsteinschen Gleichungen und werde das Linienelement geschrieben in der Form:

$$ds^2 = g_{11}dr^2 + g_{22}d\vartheta^2 + g_{33}d\varphi^2 + g_{44}dt^2, \quad (1)$$

so lautet die vollständige Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} = -\frac{d\varphi}{dr} = \frac{e}{4\pi(r+a)^2}, \quad \varphi = \varphi_\infty + \frac{e}{4\pi(r+a)}, \\ g_{11} = -\frac{1}{g_{44}}, \quad g_{44} = 1 - \frac{2mk}{c^2(r+a)} + \frac{e^2k}{4\pi c^4(r+a)^2} - \frac{\lambda}{3}(r+a)^2, \\ g_{22} = -(r+a)^2, \quad g_{33} = g_{22}\sin^2\vartheta, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

wobei es sich im folgenden als notwendig erweist, daß der Potentialwert im Unendlichen nicht, wie sonst üblich, aber nicht notwendig, gleich Null gesetzt wird, sondern einen bestimmten Zahlwert erhält.

Schon hier sieht man, daß die Annahme der punktförmigen Ladung die Möglichkeit gibt, eine Gleichgewichtsstellung und Vereinigung zweier entgegengesetzter Elementarladungen zu finden.

Es ist nämlich die Gravitationskraft, wie aus der Gleichung der geodätischen Linie

$$\left(\frac{d^2x_\tau}{ds^2} = -\begin{Bmatrix}\mu\nu\\ \tau\end{Bmatrix}\frac{dx_\mu}{\partial s}\frac{\partial x_\nu}{ds}\right)$$

folgt:

$$P_g = -m\begin{Bmatrix}44\\ 1\end{Bmatrix} = -\frac{m}{2}\frac{1}{g_{11}}\frac{dg_{44}}{dr} = +\frac{m}{2}g_{44}\frac{dg_{44}}{dr}$$
$$= \frac{m_-c^2}{2}\left(1 - \frac{2m_+k}{c^2(r+a)} + \frac{e^2k}{4\pi c^4(r+a)^2}\right)\left(\frac{2m_+k}{c^2(r+a)^2} - \frac{2e^2k}{4\pi c^4(r+a)^3}\right),$$

1) Ann. d. Phys. 50, 106ff., 1916; Zeitschr. f. Phys. 31, 844ff., 1925; Sitzungsber. d. Berl. Math. Ges., Bd. 24, S. 21ff., 1925.

welche zufolge des dritten Gliedes in g_{44} in sehr großer Nähe in eine Abstoßung übergeht[1]), und die elektrostatische, ponderomotorische Kraft:

$$P_e = \frac{e^2}{4\pi(r+a)^2}.$$

Unter Vernachlässigung der gegenseitigen Deformation der Felder der beiden Ladungen darf man das Gleichgewicht durch Gleichsetzung beider Kraftausdrücke abschätzen und erhält bei der Diskussion der so entstehenden Gleichung, wenn man noch berücksichtigt, daß in der ersten Klammer von P_g das dritte Glied mit e^2, in der zweiten Klammer ebenfalls das Glied mit e^2 überwiegt:

$$r + a = \frac{1}{c^2}\sqrt[3]{\frac{e^2 k^2 m_\pm}{4\pi}}.$$

Das Resultat wird zweideutig wegen der obigen Vernachlässigung der gegenseitigen Felddeformation. Immerhin wird das richtige Ergebnis höchstwahrscheinlich zwischen den Werten für m_+ und m_- liegen und ergibt sich zu:

$$r + a = 0{,}391 \cdot 10^{-40} \text{ bzw. } \frac{0{,}391}{12{,}6}\, 10^{-40}\,\text{cm}.$$

Freilich ist dies nur eine rohe Abschätzung und es wird nötig sein, das achsial-symmetrische Feld zweier punktförmiger, entgegengesetzt gleicher Ladungen, das in so naher Entfernung sich nicht einfach aus zwei Einzelfeldern superponieren läßt, zu berechnen. Die Ansätze hierzu hat Weyl 1917[2]) gegeben, aber die recht schwierige Integration ist noch nicht durchgeführt worden.

Feldgleichungen im Ladungspunkt.

Die obige Lösung (2) ergab sich aus den folgenden Einsteinschen Feldgleichungen

$$R_{ik} - \lambda g_{ik} = -\varkappa\left(T_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} T\right),$$

welche zunächst Masse und Ladung des Ladungspunktes als Integrationskonstanten beide willkürlich lassen. Die offenbare Unmöglichkeit, daß es eine Ladung ohne Masse geben könnte, wird also durch keinen Umstand im äußeren Felde gehindert, sie muß im Ladungspunkt selbst liegen.

Ich mache nun die Differentialgleichungen des Feldes auch im Ladungspunkt selbst nutzbar, d. h., ich definiere oder formuliere den neuen Begriff der Einsteinschen Feldgleichung an einer Unstetigkeitsstelle, indem ich, um eine rationelle Definition zu erhalten, mit der über ein Kugelvolumen integrierten Feldgleichung zur Grenze $r = 0$ übergehe, etwa in der Weise, wie man es in der Dynamik bei Stoßvorgängen, in der Statik bei Einzellasten auf einer Elastika oder auf einer elastischen Membran oder Platte, in der Elektrostatik bei Flächenladung, in der Hydrodynamik bei unendlich dünnen Wirbelschichten von endlicher Stärke usf. gewöhnt ist, zu operieren.

Diese Operation werde etwa geschrieben:

$$\lim_{r=0}\int_0^r\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} R_{ik}\sqrt{-g}\,dr\,d\vartheta\,d\varphi = -\varkappa \lim_{r=0}\int\left(T_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} T\right)\sqrt{-g}\,dr\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Da die Argumente nur von r abhängen, kann man nach Ausführung der Integration über ϑ und φ und nach Weglassung aller Glieder auf der linken Seite, die nicht zweite Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ enthalten, schreiben[3]):

$$\left.\begin{aligned}
\lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\left[\frac{g_{22}''}{g_{22}} + \frac{g_{44}''}{2g_{44}}\right] &= -\varkappa \lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\left[T_{11} - \tfrac{1}{2} g_{11} T\right],\\
\lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\,\frac{g_{22}''}{2g_{11}} &= -\varkappa \lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\left[T_{22} - \tfrac{1}{2} g_{22} T\right],\\
\lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\,\frac{g_{44}''}{2g_{11}} &= -\varkappa \lim_{r=0}\int_0^r dr\sqrt{-g}\left[T_{44} - \tfrac{1}{2} g_{44} T\right],
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wobei die oberen Indexstriche Differentiationen nach r bedeuten.

Die oben gegebenen Ausdrücke (2) für die $g_{\mu\nu}$ zeigen nun, wenn man die Kugelsymmetrie in bezug auf den Nullpunkt berücksichtigt, daß alle Funktionen $g_{\mu\nu}$ an der Stelle $r = 0$ eine

1) Für genügend große r erhält man, wie sofort zu sehen, bekanntlich den Newtonschen Ausdruck $k m_+ m_- / r^2$.

2) Ann. d. Phys. 54, 117, 1917; 59, 185, 1919.

3) Unter Beachtung der expliziten Ausrechnung der R_{ik}. Siehe: Reißner, Ann. d. Phys. 50, 106ff., 1916; Zeitschr. f. Phys. 31, 844ff., 1925.

Spitze, ihre ersten Ableitungen daselbst einen Sprung aufweisen und ihre zweiten Ableitungen in der Weise unendlich werden, daß man für alle Indizes setzen kann:

$$\lim_{r=0}\int_0^r dr g'' = \tfrac{1}{2}\lim_{r=0}\int_{-r}^{+r} dr g'' =$$
$$= \tfrac{1}{2}(g' - (-g')) = g' \text{ bei } r = 0,$$

während für die $g_{\mu\nu}$ und $g'_{\mu\nu}$ ebenfalls ihre Werte bei $r = 0$ zu setzen sind[1]).

Nicht-Maxwellscher Zusatztensor.

Die rechten Seiten der obigen Feldgleichungen werden bei Maxwellschem Energietensor offenbar Null, wenn man zur Grenze $r = 0$ übergeht. Andererseits habe ich an anderer Stelle[2]) gezeigt, daß die Feldgleichungen (3) mit im Nullpunkt verschwindender rechten Seite kein brauchbares Resultat geben. Es ist also nötig, einen nicht-Maxwellschen Zusatzenergietensor anzunehmen nach Fig. 2 der Einleitung, welcher nun entweder aus dem Viererstrom oder aus dem Krümmungstensor gebildet werden muß, um an der Stelle $r = 0$ einen endlichen Beitrag zu den Feldgleichungen (3) zu liefern.

Bevor ich einen geeigneten Zusatztensor ΔT_i^k wähle, mache ich zunächst darauf aufmerksam, daß er zufolge der Gleichung (3) identisch der Bedingung genügen muß $\Delta T_1^1 = 0$, wie man sofort aus diesen Gleichungen (3) ablesen kann. Es sind dann also nur 2 von den Gleichungen (3) voneinander unabhängig und ich schreibe sie:

$$\frac{g'_{22}}{2g_{11}g_{22}} = +\frac{\varkappa}{2}\lim_{r=0}\int_0^r \Delta T_4^4 dr,$$

$$\frac{g'_{44}}{2g_{11}g_{44}} = -\frac{\varkappa}{2}\lim_{r=0}\int_0^r (\Delta T_4^4 - 2\Delta T_2^2)\,dr, \quad (3a)$$

wobei zu beachten ist, daß

$$\Delta T = \Delta T_1^1 + 2\Delta T_2^2 + \Delta T_4^4$$

ist und daß die $g_{\mu\nu}$ und $g'_{\mu\nu}$ an der Stelle $r = 0$ zu nehmen sind.

Setzt man für die $g_{\mu\nu}$ und $g'_{\mu\nu}$ ihre Werte aus den Gleichungen (2), so entstehen für Masse und Ladung der Punktladung unter der berechtigten Vernachlässigung der kosmischen mit λ behafteten Glieder, wenn man noch zur Abkürzung

$$\frac{mk}{c^2} = n, \quad \frac{e^2 k}{4\pi c^4} = f^2$$

setzt die folgenden Bestimmungsgleichungen:

$$1 - 2\frac{n}{a} + \frac{f^2}{a^2} = -\varkappa\frac{a}{2}\int \Delta T_4^4 dr,$$
$$\frac{n}{a} - \frac{f^2}{a^2} = +\varkappa\frac{a}{2}\int (\Delta T_4^4 - 2\Delta T_2^2)\,dr. \quad (3b)$$

Zu dem ersten Ziel, daß zu je einer positiven und negativen Ladung e von demselben absoluten Betrage je eine zahlenmäßig vorgeschriebene Masse von übrigens sehr (um den Zahlfaktor 1900) verschiedenem Betrage gehört, konnte ich nur auf dem Wege gelangen, daß ich setzte:

$$\Delta T_2^2 = \nu_2 \varphi_4 s^4 \quad \Delta T_4^4 = \nu_4 \varphi_4 s^4,$$

wo ν_2 und ν_4 noch zu wählende Konstanten, $\varphi_4 = \varphi$ die Zeitkomponente des Potentials und s^4 die Zeitkomponente der Stromdichte sind. Auf die unerläßliche Forderung, wie dieser Ansatz aus der Invariante $\varphi_i s^i$ abzuleiten ist, soll erst später eingegangen werden. Jedenfalls verschwindet dieser Tensor, wie es beabsichtigt war, im ungeladenen Felde.

Im Ladungspunkt selbst hat man also zu setzen:

$$\lim_{r=0}\int_0^r\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} dr\,d\varphi\,d\vartheta\,\Delta T_2^2\sqrt{-g} =$$
$$= 4\pi a^2\int \Delta T_2^2 dr = \nu_2\frac{\varphi e}{c^2}$$

1) Man könnte es zunächst dahingestellt sein lassen, ob es sich dabei um eine echte unendliche Dichte oder, wie bei Stoßvorgängen oder Einzelkräften, um eine unechte unendliche Dichte handelt, und die folgenden Ergebnisse verlieren ihren Sinn durchaus nicht ganz, wenn man das folgende Verfahren nur als eine Mittelwertbildung über ein sehr kleines Volumen mit außerordentlich großen zweiten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$, mit stark wechselnden ersten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ und mit wenig veränderlichen $g_{\mu\nu}$ selbst ansieht. Die Betrachtung würde dann cum grano salis auch für den Fall gelten, daß in einem sehr kleinen Bereich $0 - \delta r$ um den Mittelpunkt $r = 0$ die Funktionen $g_{\mu\nu}$ zwar unbekannt sind, man aber, da sie stetig in das äußere bekannte Feld (2) der $g_{\mu\nu}$ eingebettet sind, von ihnen aussagen kann, daß sie mit verhältnismäßig sehr großen $g''_{\mu\nu}$ symmetrisch um den Nullpunkt hinweglaufen.

Dann kommt man zu demselben Ergebnis, wie bei dem oben angedeuteten Grenzübergang, nur sind nicht die Werte der $g_{\mu\nu}$ an der Stelle $r = 0$ zu nehmen, sondern deren davon nur sehr wenig abweichende Mittelwerte $g_{\mu\nu(m)}$, genommen über den kleinen Bereich $r = 0$ bis $r = \delta r$ und nicht die Werte $g'_{\mu\nu}$ an der Stelle $r = 0$, sondern diejenigen, davon sehr wenig verschiedenen, die an der Stelle $r = \delta r$ aus dem Gleichungssystem (2) zu entnehmen sind.

Auf diese Weise würde aus der Punkttheorie des Elektrons eine Kontinuumtheorie des Elektrons entstehen, allerdings nur, wenn die Feldgleichungen in jenem kleinen Bereich eine Lösung mit nicht verschwindender Ladungsdichte besitzen.

Faßt man dagegen die Ladung als echte Punktladung auf, so dient der obige Grenzübergang nur dazu, eine rationelle Definition der Sprunggleichung des Feldes in einem Ladungspunkt zu gewinnen.

2) Zeitschr. f. Phys. 31, 855, 1925.

und entsprechend:

$$4\pi a^2\int \Delta T_4{}^4 dr = \nu_4 \frac{\varphi e}{c^2},$$

wobei die Division mit c^2 daher rührt, daß wir von den Werten φ_4 und s^4 im Maßstab $c = 1$ auf die Werte φ_4 und s^4 im Maßstab

$$c = 3 \cdot 10^{10}\,\text{cm sec}^{-1}$$

zurückgehen.

Die Massen-Ladungsverhältnisse.

Es erweist sich ferner, zwar nicht im Hinblick auf das erste Ziel der zahlenmäßigen Darstellung der Massenladungsverhältnisse, aber im Hinblick auf das zweite Ziel der eindeutigen Bestimmtheit des absoluten Ladungsbetrages, als notwendig $\nu_2 = \frac{1}{4}\nu_4$ zu setzen.

Sodann liefern die Gleichungen (3b) für f, a und n die folgenden beiden Bestimmungsgleichungen:

$$f^2 = a^2 \text{ oder } \frac{f}{a} = \pm 1,$$

$$\frac{n}{a} = \left|\frac{m}{e}\right|\sqrt{4\pi k} = 1 + \frac{\nu_4}{2} \pm \frac{\nu_1}{2}\frac{\varphi_\infty}{c^2}\sqrt{4\pi k}, \tag{3c}$$

woraus die, für die Übereinstimmung mit den Messungswerten erforderlichen Konstantenwerte:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\nu_4}{2} &= -1 + \frac{m_+ - m_-}{2e}\sqrt{\pi k} = \\ &= -1 + 1{,}525 \cdot 10^{-18}, \\ \varphi_\infty &= -c^2\frac{m_+ + m_-}{2e} = 1{,}5 \cdot 10^{+6} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

abgeleitet werden können, wobei es sehr bemerkenswert ist, daß die Zahl $\frac{\nu_4}{2}$ sich von -1 nur um einen Betrag von $1{,}525 \cdot 10^{-18}$ unterscheidet.

Gegen die obige Festsetzung $\nu_2 = \frac{\nu_4}{4}$ liegt zwar der Einwand nahe, daß sie der Forderung der Kovarianz nicht zu entsprechen scheint, wie es z. B. die Festsetzung $\nu_2 = 0$ offenbar täte, die ebenfalls, wie an anderer Stelle[1]) gezeigt, sich, wenn es nur auf die richtige Festsetzung der Massenladungsverhältnisse ankäme, durchführen läßt. Das Folgende wird aber zeigen, daß gerade die erste Festsetzung $\nu_2 = \frac{\nu_4}{4}$ eine kovariante Formulierung gestattet, wenn man das weitere Desideratum der Theorie, nämlich die Einsicht in die Einzigkeit des absoluten Ladungsbetrages erfüllen will.

1) Zeitschr. f. Phys. 31, 862ff., 1925.

Die Einzigkeit des Ladungsbetrages.

Bevor man an dieses letztere Teilproblem herantritt, wird man sich darüber klar zu werden versuchen, ob die Ursache für diese Einzigkeit im Saum des äußeren Feldes oder ebenfalls in der unmittelbaren Umgebung der Ladung liegt.

Zunächst kann man sagen, daß die Einstellung des Elektrons in den Euklidischen Raum keine Bestimmungsgleichung liefert, da die $g_{\mu\nu}$ des elektrostatisch-metrischen Feldes der Gl. (2) stetig im Unendlichen in die Euklidischen $g_{\mu\nu}$ übergehen und auch die radiale Spannungskomponente $T_1{}^1 = \frac{e^2}{r^4}$ dieses Feldes im Unendlichen in den Nullwert des Euklidischen Feldes übergeht.

Nicht so einfach ist die Frage, wenn die Einbettung in das durch das Einsteinsche kosmologische λ-Glied gekrümmte fernere metrische Umgebungsfeld verlangt wird. v. Laue hat zwar gezeigt, wie sich ein ungeladener Massenpunkt mit seiner leeren Umgebung in den geschlossenen Einsteinschen masseerfüllten Raum mit stetig übergehenden $g_{\mu\nu}$ einfügen läßt[1]). Sein Kunstgriff läßt sich für die $g_{\mu\nu}$ unmittelbar auch für den geladenen Massenpunkt übertragen, nur für das Gleichgewicht der radialen Spannungskomponente $T_1{}^1$ entsteht eine Schwierigkeit. Es hat nämlich das elektrostatische Feld eine am Äquator des geschlossenen Raumes $r = A$ nicht verschwindende wenn auch sehr kleine Spannungskomponente $T_1{}^1$.

Andererseits hat man dem Einsteinschen oder de Sitterschen, aus dem kosmologischen λ-Glied abgeleiteten, elektrisch neutralen Raum bisher gar keinen materiellen Spannungstensor zuerteilt, ohne welchen aber wiederum das elektrostatische Feld einer Einzelladung sich mit seiner Umgebung, wenn sie geschlossenen Charakter hat, nicht scheint ins Gleichgewicht setzen zu können. Allerdings treten für kosmische Entfernungen Ladungen überhaupt nicht auf und es verschiebt sich die Fragestellung dann doch wohl so, daß nach der Gleichgewichtseinbettung eines kombinierten Feldes von neutralisierten Ladungen gesucht werden muß und es dadurch durchaus möglich ist, daß der Spannungstensor eines solchen Feldes auch für den endlichen, unbegrenzten Einsteinschen oder de Sitterschen oder v. Laueschen Raum nach außen hin Null wird.

Aus diesen Überlegungen scheint mir doch hervorzugehen, daß der Zwang für den abso-

1) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1923, S. 27; M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, Bd. II, S. 247, 2. Aufl., 1923.

luten Ladungsbetrag nicht in der weiteren Umgebung, sondern auch an der Ladungsstelle selbst liegt und ich glaube deshalb, etwas abweichend von meinen früheren Versuchen, heute folgende Ableitung für die Tatsache des einen Absolutbetrages der Elementarladungen vertreten zu können[1]).

Ich forme den Maxwell-Lorentzschen klassischen Energietensor durch einen von dem Krümmungsskalar R des metrischen Feldes abhängigen Faktor so um, daß die Abänderung im ungeladenen Felde ganz unmerklich ist, aber im Ladungspunkt dergestalt unendlich wird, daß er zu dem punktförmigen Energietensor

$$\int T_i^k \sqrt{-g}\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$$

daselbst einen endlichen Beitrag liefert.

Ich setze nämlich im ungeladenen Felde, wenn $(T_i^k)_M$ den Maxwellschen Tensor und δ eine Konstante bedeutet:

$$(T_i^k)_0 = (1 - \delta R)\,(T_i^k)_M.$$

Der gesamte Energietensor soll dann die folgende kovariante, auch den unsymmetrischen und nichtstatischen Fall einschließende Form haben:

$$\boxed{T_i^k = (1 - \delta R)\,(T_i^k)_M - \nu[\varphi_i s^k + \tfrac{1}{8}\varphi_m s^m],} \quad (5)$$

wo $\nu = -\nu_4$ die schon oben aufgestellte universelle Konstante, φ_i wie oben das Viererpotential und s^k die Viererstromdichte bedeuten.

Da im ungeladenen Felde der Lauesche Skalar dieses Energietensors ebenso wie der des Maxwellschen Energietensors verschwindet, wird daselbst $R = R_0 = 4\lambda$ ebenso wie im Maxwellschen metrischen Felde.

Für den statischen, kugelsymmetrischen Fall hat man entsprechend diesem allgemeinen Ausdruck zu schreiben:

$$\left.\begin{aligned} T_1^1 &= +(1 - \delta R)\frac{(\varphi')^2}{2} - \frac{\nu}{8}\varphi_4 s^4, \\ T_2^2 &= -(1 - \delta R)\frac{(\varphi')^2}{2} - \frac{\nu}{8}\varphi_4 s^4, \\ T_4^4 &= +(1 - \delta R)\frac{(\varphi')^2}{2} - \frac{9}{8}\nu\varphi_4 s^4. \end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

Die Grenzübergangbetrachtung am Ladungspunkt ergibt dann:

$$\left.\begin{aligned} 4\pi a^2 \int T_1^1 dr &= -\delta\, 4\pi a^2 \frac{e^2}{32\pi^2 a^4}\int R\,dr - \frac{\nu}{8}\frac{\varphi e}{c^2}, \\ 4\pi a^2 \int T_2^2 dr &= +\delta\, 4\pi a^2 \frac{e^2}{32\pi^2 a^4}\int R\,dr - \frac{\nu}{8}\frac{\varphi e}{c^2}, \\ 4\pi a^2 \int T_4^4 dr &= -\delta\, 4\pi a^2 \frac{e^2}{32\pi^2 a^4}\int R\,dr - \frac{9}{8}\nu\frac{\varphi e}{c^2}, \end{aligned}\right\} \quad (5b)$$

wo der Nenner c^2 wieder den Übergang vom Maßsystem $c = 1$ zu $c = 3 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm\ sec^{-1}}$ bewirkt.

Die Feldgleichungen (3) im Ladungspunkt verlangten nun, daß $\int T_1^1 dr = 0$ sein sollte, also ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} -\delta\frac{e^2}{8\pi a^2}\int R\,dr &= +\frac{\nu}{8}\frac{\varphi e}{c^2}, \\ 4\pi a^2\int T_2^2 dr &= -\frac{\nu}{4}\frac{\varphi e}{c^2}, \\ 4\pi a^2\int T_4^4 dr &= -\nu\frac{\varphi e}{c^2}. \end{aligned}\right\} \quad (5c)$$

Damit sind wir mit den beiden letzten Gleichungen zu dem früher durchgeführten Ansatz zurückgekehrt, während die erste Gleichung die bis dahin noch fehlende Bestimmungsgleichung für den Absolutbetrag der Elementarladung ist, wie die nun folgende Einsetzung der darin auftretenden, früher berechneten Größen zeigt.

Wir finden zunächst durch Summierung der linken Seiten der Gleichung (3a):

$$\lim_{r=0}\int R\,dr = \frac{2 g'_{22}}{g_{11} g_{22}} + \frac{g'_{44}}{g_{11} g_{44}} = -2\frac{g'_{22}}{g_{22}} g_{44} - g'_{44}$$

und nach Einsetzung der Lösungsgleichungen (2) und (4) unter der offenbar zulässigen Vernachlässigung des kosmologischen Gliedes:

$$\lim_{r=0}\int R\,dr = \frac{2}{a}\left[-\frac{f^2}{a^2} + 3\frac{n}{a} - 2\right] = \frac{6}{a}\left[\frac{n}{a} - 1\right].$$

Mit

$$\frac{f^2}{a^2} = \frac{e^2 k}{4\pi c^4 a^2} = 1$$

1) In meiner Arbeit in den Sitzungsber. d. Berl. Math. Ges. 1925, S. 26 habe ich mit Hilfe eines, wie mir jetzt scheint, zu künstlichen Zusatztensors und mit Hilfe des kosmologischen Gliedes der Lösung (2) die Elementarladung abzuleiten versucht, wobei übrigens bei der Berücksichtigung gewisser kleiner Größen ein Versehen untergelaufen war. Obgleich diese Rechnung an sich in Ordnung zu bringen wäre, möchte ich jenen Ansatz doch fallen lassen, weil ich mich überzeugt habe, daß er eine vom Koordinatensystem unabhängige, auch für den nichtstatischen Fall gültige Formulierung nicht gestattet.

und

$$\frac{n}{a} = \frac{n}{f} = \frac{m}{e}\sqrt{4\pi k} = 1 + \frac{\nu_4}{2} \pm \frac{\nu_4}{2}\frac{\varphi_\infty}{c^2}\sqrt{4\pi k}$$

wird einerseits:

$$\frac{\varphi e}{c^2} = \frac{a c^2}{k}\left(1 \pm \frac{\varphi_\infty}{c^2}\sqrt{4\pi k}\right)$$

und andererseits:

$$\frac{e^2}{8\pi a^2}\int R\,dr = \frac{6 e^2}{8\pi a^3}\left(1 \pm \frac{\varphi_\infty}{c^2}\sqrt{4\pi k}\right)\frac{\nu_4}{2}.$$

Die erste der Gleichungen (5c) liefert also die Bedingung:

$$\delta\frac{3 e^2}{\pi a^3} = \frac{a c^2}{k}$$

oder:

$$\delta = e^2\frac{k}{48\pi c^6} = \frac{4{,}77^2 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}7 \cdot 10^{-8}}{48\pi \cdot 27^2 \cdot 10^{60}} = $$
$$= 2{,}06 \cdot 10^{-84}$$

bzw. bei gegeben gedachter Universalkonstante δ:

$$e^2 = \frac{48\pi c^6}{k}\delta. \tag{6}$$

Der Faktor $(1 - \delta R_0)$ im ungeladenen Felde unterscheidet sich demnach von 1 nur um den Betrag $\lambda e^2 \frac{k}{48\pi c^6}$, d. h. etwa 10^{-100}.

Zusammenfassend kann ich also folgendes Ergebnis aussprechen:

Unter Beibehaltung der Maxwellschen Gleichungen und der Einsteinschen Feldgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie wird ein im ganzen Felde und für beliebige nicht statische und nicht symmetrische Zustände gültiger Energietensor angesetzt.

Die Einführung dieses Tensors ergibt für das ungeladene elektromagnetisch-optisch-metrische Feld keinen jemals meßbaren Unterschied gegen das Maxwell-Einsteinsche Feld. Eine Kontinuumlösung auf Grund dieses Energietensors für ein geladenes Feld aufzustellen ist mir nicht gelungen, dagegen führt die Idee der Punktladung, die im metrischen Felde mit endlichen Zustandsgrößen durchaus verträglich ist, zu einem System dreier Bedingungsgleichungen für Masse und Ladung des Ladungspunktes.

Diese drei Bedingungsgleichungen liefern, wie man auch die im Energietensor auftretenden universellen Konstanten wählt, jedenfalls ein einziges mögliches Ladungsquadrat (einen einzigen möglichen Absolutbetrag der Ladung) und zu jeder der beiden entgegengesetzt gleichen Ladungen eine einzige mögliche Masse.

Durch geeignete ein für allemal getroffene Wahl der drei im Energietensor auftretenden Konstanten ergeben sich zwangläufig die in Wirklichkeit beobachteten Ladungen und Massen und nur diese.

Diskussion.

Herr Sommerfeld: Das Problem des positiven und negativen Elektrons, zuerst von Mie gestellt und auf anderem Wege zu lösen gesucht, ist wohl das größte Problem der Physik. Die Frage ist, ob die hier gegebene, in sich konsequente Lösung mehr gibt, als man durch Einführung der verfügbaren Parameter in sie hineingesteckt hat. Nur dann wird man die Lösung für naturgemäß halten.

Herr Gerlach: Ich darf mir vielleicht den Hinweis erlauben, daß die eingangs vom Herrn Vortragenden genannte Abstandsgrößenordnung von 10^{-13} cm[1]) (wo das Anziehungsglied merkbar wird), gerade die ist, welche auch Rutherford als die Grenze der Gültigkeit des normalen Coulombschen Gesetzes bezeichnet.

Herr Reißner: Herr Sommerfeld hat in der Tat den wunden Punkt der Theorie aufgedeckt. Es sind allerdings drei Parameter im Energietensor zahlenmäßig, allerdings ein für allemal und für die ganze Welt gleichmäßig, so zu bemessen, daß der richtige Absolutbetrag (e) der Ladung und die richtigen Massenladungsverhältnisse $\frac{m_\pm}{e}$ herauskommen. Von diesen Parametern hat nur der eine eine anschauliche Bedeutung, nämlich die des Potentialwerts φ_∞ im unendlich Fernen, während die beiden andern gewisse Faktoren der Glieder des Energietensors sind, die sich von 1 nur um ungeheuer geringe Beträge unterscheiden.

Immerhin ist doch durch die vorgetragene sich eng an die übrige theoretische Physik anschließende Theorie zum erstenmal erreicht, daß, nachdem einmal diese Parameter irgendwie festgesetzt sind, es nur einen Absolutbetrag der Ladung und nur 2 Massenladungsverhältnisse geben kann.

Es wäre natürlich bestechender, wenn man ohne Einführung solcher zunächst ad hoc Konstanten, etwa allein durch Lichtgeschwindigkeit c, Gravitationskonstante k und kosmologisches Glied λ die Ladung, die Masse und das Wirkungsquantum eindeutig ausdrücken könnte, aber es fragt sich eben doch, ob das überhaupt möglich ist und ob es nicht dem Wesen der Dinge entspricht, daß sie nicht aus c, λ und k allein abgeleitet werden können. Es könnten ja z. B. die von mir benötigten Konstanten anschaulich

1) Im Vortrag wurde die Zahl 10^{-21} genannt, wobei der Faktor c^2 nicht beachtet war. In diesem Bericht ist die Zahl mit 10^{-39} abgeschätzt.

nur aus einer diskreten Struktur der Welt ableitbar sein.

Ich möchte deswegen hoffen, daß der von Herrn Sommerfeld diagnostizierte wunde Punkt heilbar ist und nicht die Amputation der ganzen Theorie vom Körper der theoretischen Physik erfordert, sondern im Gegenteil bei Ausdehnung der Theorie auf die nicht kugelsymmetrischen und dynamischen Fälle sich anschauliche Beziehungen ergeben.

Herrn Gerlach möchte ich erwidern, daß eine Änderung des elektrisch-metrischen Feldes, sei es durch die im Vortrag abgeschätzte Umkehr der Massenanziehung, sei es durch gegenseitige Deformation der Felder in der Entfernung 10^{-13} cm rechnerisch noch nicht merklich ist, wenigstens nicht bei einfachen Elektronen und Kernen, aber die Möglichkeit der Aneinanderkettung von Kernen und Elektronen zu zusammengesetzten Kernen erschien mir doch erwähnenswert.

Carl Müller (Charlottenburg), Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte. (Gekürzte Mitteilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

Es wurde ein Verfahren beschrieben, um spektrale Effekte, insbesondere Durchlässigkeitskurven, z. B. von Farbstoffen und Farbgläsern, unter Ausschaltung von Störungen unmittelbar registrierend aufzunehmen. Das Wesentliche der neuen Registriermethode besteht zu einem Teile darin, daß neben der durch die Untersuchungssubstanz veränderten Energiekurve noch Empfindlichkeitskurven verschiedener Teilintensitäten der ungeschwächten Strahlung gewissermaßen als Koordinatenlinien erzeugt werden. Hierdurch werden Abweichungen hinsichtlich der Proportionalität der Registrierausschläge ausgeglichen. Um die im Laufe der Zeit eintretenden Empfindlichkeits-, Nullpunkts- und Intensitätsänderungen unschädlich zu machen, werden die einzelnen Kurven punktweise in periodischem Wechsel erzeugt, indem man durch die zu untersuchende Substanz und durch die die Koordinatenkurven ergebenden verschiedenen Schwächungsmittel, in schneller Periode wiederkehrend, Intensitätsmarken erzeugen läßt. Bereits mit einer behelfsmäßig aus Monochrometer, lichtelektrischer Zelle und Registrierelektrometer zusammengestellten Apparatur ließen sich 4 Durchlässigkeitskurven nebst 5 Koordinatenlinien über 50 Wellenlängen hin in weniger als 30 Minuten registrierend festlegen. Unter Verwendung anderer, z. B. für das Ultrarot, Hertzsche Wellen, das Röntgenstrahlengebiet oder radioaktive Wirkungen geeigneter Meßgeräte (z. B. eines Thermoelements oder einer Ionisationskammer mit Verstärkeranordnung) würden sich auch andere Wellenlängengebiete analog durchmustern lassen. Auch bezüglich der Ermittlung des spektralen oder zeitlichen Verlaufs von Zerstreuungs- oder Reflexionskoeffizienten des Emissionsvermögens, lichtelektrischer Effekte, sowie für Helligkeitsbestimmungen ergeben sich vielfache, durch die Ausschaltung schleichender Veränderungen vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten (Glühlampenphotometrierung z. B. im Wechsel mit abgestuften Teillichtströmen von Normallampen unter Verstärkerbenutzung).

BESPRECHUNGEN.

G. Großmann, Physikalische und technische Grundlagen der Röntgentherapie. VI u. 300 S. mit 207 Abb. Berlin und Wien 1925, Urban & Schwarzenberg. Geh. M. 13.50, geb. M. 16.50.

Der Verfasser gibt eine vollständige und zum Teil kritische Darstellung der Röntgentechnik, soweit sie die Strahlentherapie angeht. Im physikalischen Teil werden kurz besprochen das Entstehen der Röntgenstrahlen, ihr Einfluß auf Materie, die Streuung und recht eingehend die Absorptionserscheinungen, die energetischen Beziehungen, die Meßverfahren, soweit sie für die allgemeine Dosimetrie Bedeutung haben, und die therapeutischen Anwendungen. Der technische Teil bringt ausführlich die verschiedenen Röhrenarten, Betriebsinstrumentarien und Bestrahlungsgeräte.

Ein Buch zu schreiben, das wie das vorliegende für Mediziner und Physiker bestimmt ist, stellt besondere Anforderungen an den Verfasser. Es soll möglichst wenig voraussetzen, leicht verständlich und doch exakt sein. Dies ist dem Autor nicht immer gelungen. Im Abschnitt über die Wirkung der Röntgenstrahlenabsorption z. B. stellt der Verfasser die Vorgänge des Entstehens positiver und negativer Träger von Elektrizität „in einem Stoff" so dar, wie sie nur in einatomigen Gasen vor sich gehen, während der Leser aus naheliegenden Gründen an Vorgänge im bestrahlten Gewebe denken muß und zu falscher Anschauung geführt werden kann. Das Bemühen des Autors um Anschaulichkeit wird erhöht durch sehr gute Kurven und Figuren. Die Berücksichtigung des Wirkungsgrades der verschiedenen Prozesse und Anordnungen, das sorgfältige Eingehen auf die Stromquellen und damit zusammenhängenden Schwierigkeiten, auf die besonders der Anfänger stößt, ist hervorzuheben. Das Buch wird dem Physiker ebenso wie dem Röntgenologen von Nutzen sein.

Albrecht.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Phys.

Physikalische Zeitschrift

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

Jan 1, 1925



JUBILÄUMSNUMMER

Herausgeber: Prof. Dr. **P. Debye,** Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

INHALT:

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 24. Ausgegeben am 31. Dezember 1925. No. 700. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

INHALT:

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Pascal, P., Explosifs, Poudres Gas de Combat. Gr. 8⁰. VIII u. 296 S. Paris, Libr. Scient. J. Hermann. 1925.

Reiher, H., Wärmeübergang von strömender Luft an Rohre u. Röhrenbündel im Kreuzstrom. (Forschungsheft 269.) Gr. 8⁰. 85 S. Mit 55 Abb. u. 12 Zahlentafeln. Berlin, V. D. I. Verlag G. m. b. H. 1925. M. 12.—.

Schreiber, P., Wärmemechanik wasserhaltiger Gasgemische. 8⁰. VIII u. 195 S. Mit 34 Rechentaf. u. 3 Instrum. Skizzen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. M. 14.—.

Strömgren, E., Die Hauptprobleme der mod. Astronomie. 8⁰. IV u. 106 S. Mit 31 Abb. Berlin. J. Springer. M. 4.80.

Tiede, E. u. Fr. Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie. Bd. II, 2. Hälfte. Gr. 8⁰. X u. S. 655 bis 1648. Mit 624 Abb. Berlin, W. de Gruyter & Co. 1925. M. 54.—, geb. M. 58.—.

Wolf, Fr., Die schnellbewegten Elektronen. (Sammlung Vieweg H. 81.) 8⁰. VI u. 125 S. Mit 26 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. M. 7.50.

Würschmidt, J., Theorie des Entmagnetisierungsfaktors. (Sammlung Vieweg H. 78.) 8⁰. VI u. 118 S. Mit 31 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. M. 6.—.

— Theorien des Magnetismus. (Die Wissenschaft Bd. 74.) 8⁰. X u. 309 S. Mit 67 Abb. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G. 1925. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Zsigmondy, R., Kolloidchemie, 1. Band. Gr. 8⁰. XII u. 246 S. m. Reg. Mit 134 Figuren im Text u. 7 Tafeln. Leipzig, O. Spamer. 1925. Br. M. 11.—. geb. M. 13.50.

Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen Bd. 1.) 8⁰. X u. 226 S. Mit 11 Fig. Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H. M. 11.70, geb. M. 14.—.

RELATIVITÄTSTHEORIE

Grundzüge der Einsteinschen Relativitätstheorie. Von **August Kopff.** 2., verbesserte Auflage. VIII und 204 Seiten. Mit 3 Figuren. Gr. 8⁰. 1923 Geh. M. 4.—, Pappbd. M. 5.50.

Die hier gebotene Einführung in die Relativitätstheorie legt großes Gewicht auf eine möglichst sichere Grundlage für den mathematischen Aufbau, deren Fehlen dem Anfänger das volle Verständnis so schwer macht. Sie macht daher den Leser vertraut mit der die mathematische Darstellung der Naturgesetze so sehr vereinfachenden Vektorenrechnung und mit den nötigen Sätzen der Tensoranalysis. Für den Astronomen wird als besonders wertvoll die ausführliche Darstellung und strenge Begründung der Einstein'schen Gravitationstheorie, in der die ganze Lehre gipfelt, zu betrachten sein. Die Führung des Verfassers erleichtert in hohem Grade ein Vordringen bis zu den Schätzen, die in den Gedankengängen der Relativitätstheorie ruhen. (Astronom. Nachrichten.)

Über Äther und Uräther. Von **P. Lenard.** Zweite, vermehrte Auflage mit einem Mahnwort an deutsche Naturforscher. 66 Seiten. Gr. 8⁰. 1922. Geh. M. 2.—.

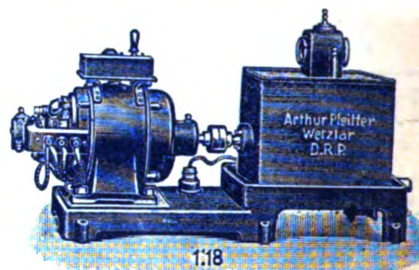
Von den Gegnern der Relativitätstheorie kommt Lenard in seiner neuen Arbeit zu einer erneuten Ablehnung der Theorie von seiten des praktischen Physikers und Naturwissenschaftlers, der versucht, sich ein mechanisch-elektromagnetisches Weltbild zu entwerfen, und eine Naturerklärung, die nur mit höherer Mathematik arbeitet, verwirft. Wie die frühere Abhandlung Lenards ist auch die vorliegende interessant zu lesen, zumal d. Verf. hier neue Hypothesen bezgl. der Struktur des Äthers entwickelt. Jeder Leser wird in dieser empfehlenswerten Schrift viel Anregung finden. (Literar. Zentralblatt.)

Die Einsteinsche Gravitationstheorie. Versuch einer allgemeinverständlichen Darstellung der Theorie. Von **Gustav Mie.** Zweite, verbesserte Auflage. VI und 69 Seiten. 8⁰. 1923. Geh. M. 2.—.

Das Büchlein des bekannten Physikers ist eine eigenartige, sehr lesenswerte Darstellung der Einstein'schen Theorie. Der Verf., der selbst seit Jahren an seiner Theorie der Gravitation gearbeitet hat, steht dem Formalismus Einsteins skeptisch gegenüber und bekämpft dessen Neigung zum Relativismus. . . . Interessant sind auch die Bemerkungen Mie's über Äther, Materie, Raum- und Zeitmessung. (Zeitschr. f. d. physik. u. chem. Unterricht.)

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Pfeiffer's



Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg. Saugleistung bis 120 cbm per Stunde

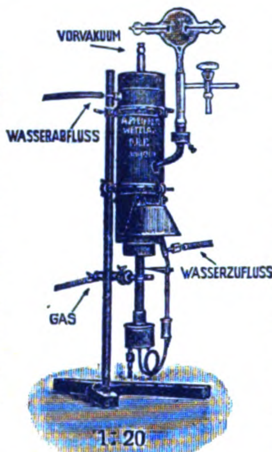
Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Oscillographen

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.



15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Arthur Pfeiffer

Wetzlar 8

Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

E. LEYBOLD'S NACHFOLGER A.-G.

Köln a. Rhein, Brüderstr. 7 · **Berlin NW 7,** Dorotheenstr. 53, II

Neuheit!

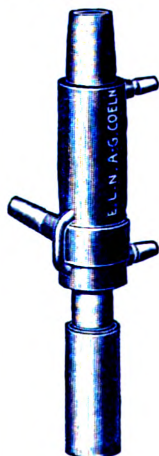


Abbildung $^1/_5$ natürlicher Größe

Kleine einstufige Hochvakuum-Diffusionspumpe

aus Stahl

nach Professor GAEDE (D. R. P.)

Saugleistung: 3 Liter per Sekunde

Vorvakuum: 0,1 mm

Preis: Mk. 125.—

Vorpumpe: Rotierende Ölluftpumpe aus Eisen. Mk. 195.—

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.